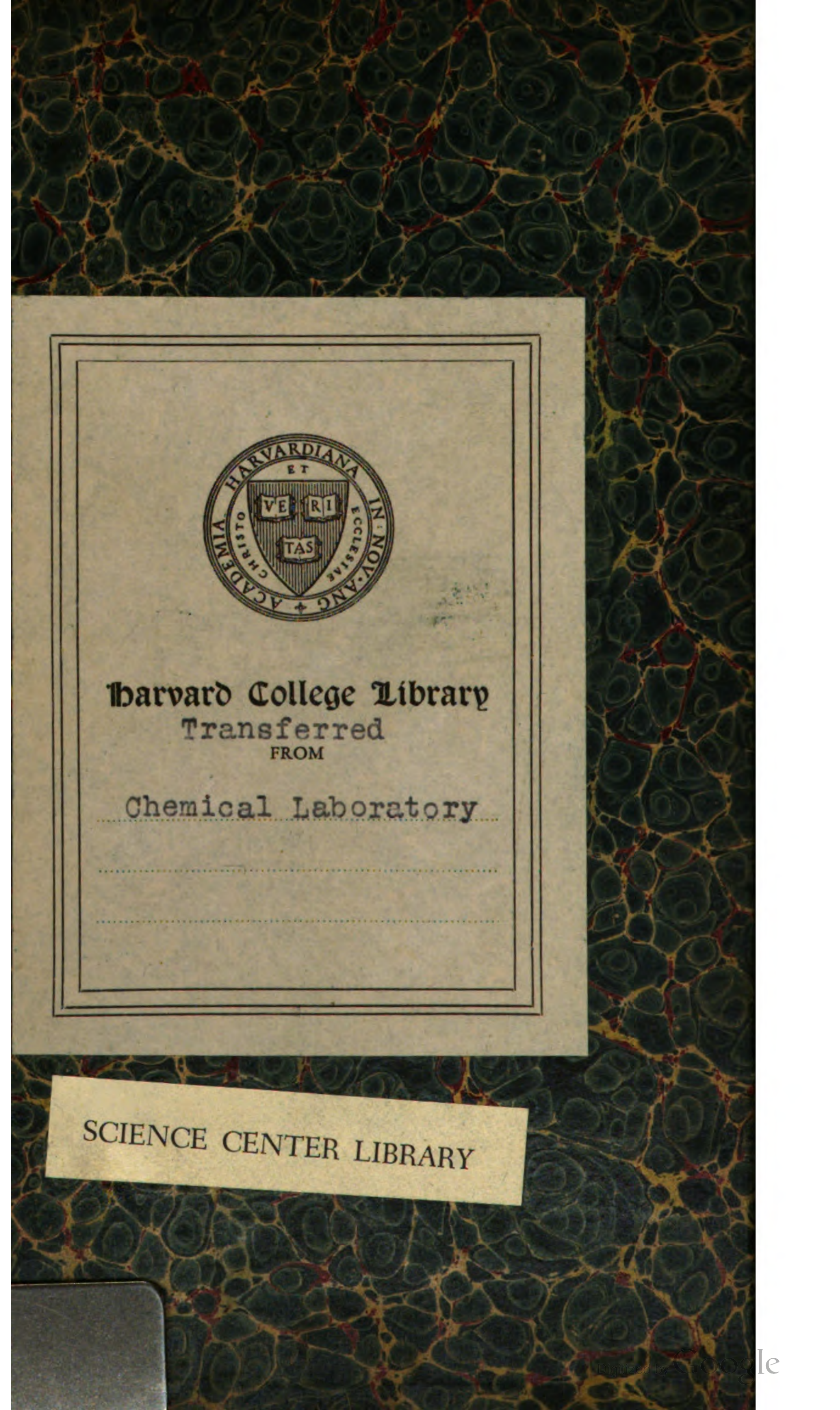
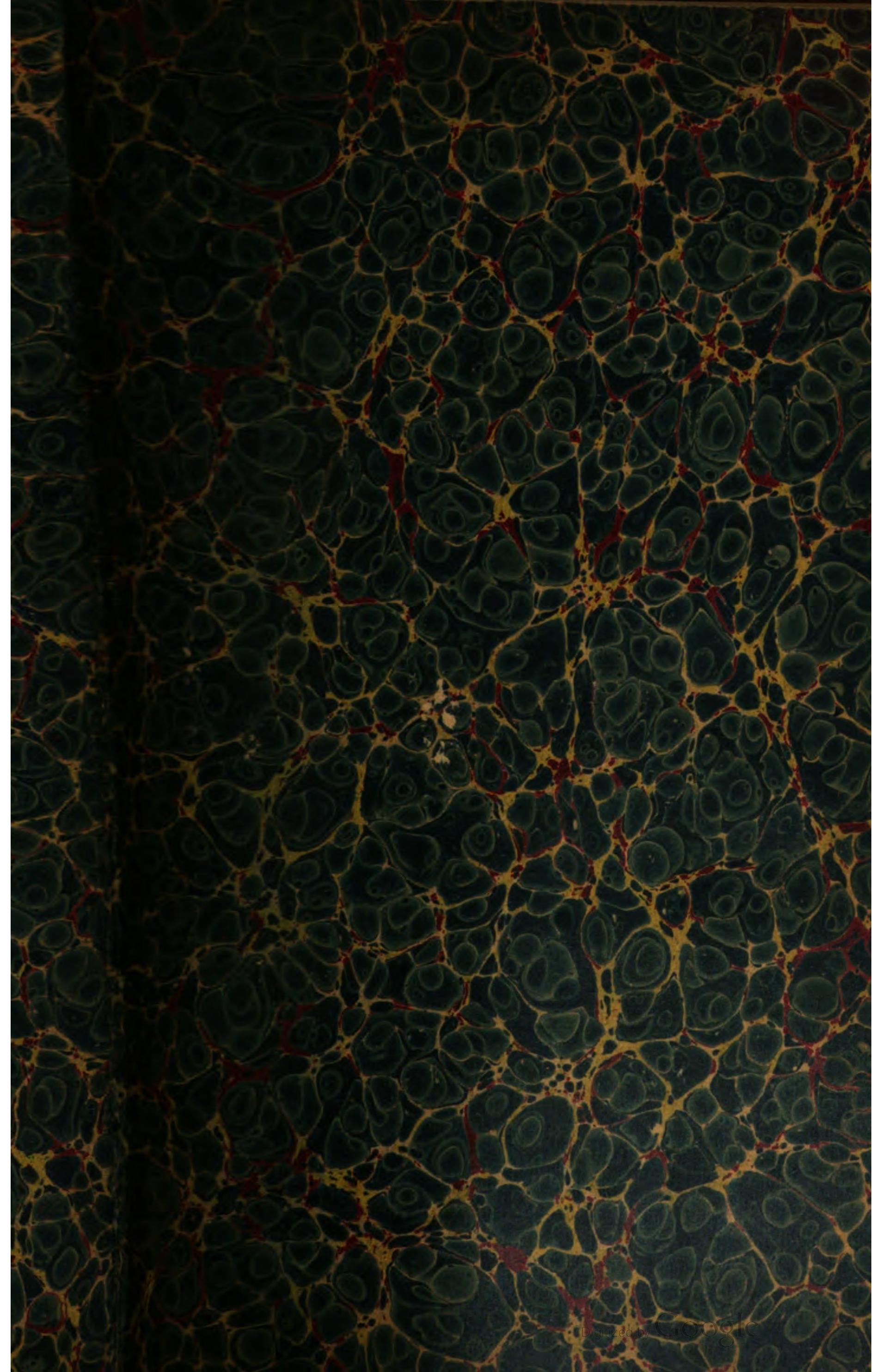






JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 27.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des siebenundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(11. Januar 1883.)

Zweites und drittes Heft.

(6. Februar 1883.)

Viertes und fünftes Heft.

(15. März 1883.)

Sechstes und siebentes Heft.

(14. April 1883.)

Achtes und neuntes Heft.

(12. Mai 1883.)

Zehntes und elftes Heft.

(7. Juni 1883.)

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Erste Abhandlung:

Die Einwirkung der Säuren auf Acetamid.

I. Einleitung.

In der Mechanik wird die Grösse einer Kraft definirt und gemessen durch die Geschwindigkeit, welche eine bestimmte Masse in bestimmter Zeit unter ihrem Einfluss erhält. Eine zweite Art der Kraftmessung besteht in der Herstellung eines Gleichgewichts zwischen der gegebenen Kraft und einer entgegengesetzt gerichteten von bekannter oder bestimmbarer Grösse; sie lässt sich als besonderer Fall des ersten, allgemeinen Verfahrens auffassen, bei welchem die durch die gegebene Kraft verursachte Geschwindigkeit mittelst einer gleichen und entgegengesetzt gerichteten auf Null gebracht wird. Die zweite Methode besitzt, obwohl sie eine abgeleitete ist, die wesentlichen experimentellen Vorzüge vor der allgemeinen, welche den Nullmethoden eigen sind, und ist deshalb die bei weitem gebräuchlichere.

Die Messung der Intensität chemischer Kräfte lässt sich gleichfalls nach zwei Methoden bewerkstelligen, welche denen der allgemeinen Mechanik vollkommen analog sind. Die aus experimentellen Gründen gebräuchlichere ist die statische oder Gleichgewichtsmethode, bei welcher ein chemischer Process durch einen entgegengesetzt verlaufenden, d. h. die

ursprünglichen Körper aus den Producten wiederherstellenden, in bestimmten Verhältnissen beschränkt wird. Sie entspricht der Gleichgewichtsmethode der mechanischen Kraftmessung. Mit der dynamischen oder Geschwindigkeitsmethode steht in Parallele das Verfahren, aus der Geschwindigkeit des Verlaufes eines chemischen Processes in der Zeit ein Maass für die Intensität der wirkenden Kräfte zu erlangen. Beide chemische Methoden zeigen einen ähnlichen Zusammenhang, wie die mechanischen, da man das Gleichgewicht chemischer Vorgänge als aus der gegenseitigen Aufhebung numerisch gleicher, aber entgegengesetzt gerichteter Reactionsgeschwindigkeiten resultirend auffassen kann, wie dies zuerst von Pfaundler ausgesprochen und von Guldberg und Waage, sowie von van t'Hoff mathematisch formulirt worden ist.

Diese Theorie, welche einen engen Zusammenhang der Geschwindigkeit des Verlaufs chemischer Reactionen mit den Mengenverhältnissen, welche ein chemisches Gleichgewicht zwischen denselben bedingen, statuirt, ist in Bezug auf den fraglichen Zusammenhang bisher nicht experimentell geprüft worden. Ich habe geglaubt, die Lücke ausfüllen zu sollen, indem ich die Geschwindigkeiten analoger Reactionen unter dem Einfluss von Stoffen bestimmte, deren Affinitätsgrössen anderweitig (aus Gleichgewichtsversuchen) bekannt waren. Der Zweck war einmal, das hier vorliegende Problem der Molecularmechanik der Lösung näher zu führen, sodann und besonders aber, auf diesem Wege zu neuen Bestimmungen von Affinitätsgrössen zu gelangen, deren Ergebnisse für die von mir behauptete Existenz von specifischen Affinitätsconstanten entscheidende Aufschlüsse bringen mussten.

Unter den bisher in Bezug auf die Geschwindigkeit untersuchten Reactionen war keine für diesen Zweck geeignet, wie denn die Bestimmung von Affinitätsgrössen vermittelst der Geschwindigkeit eine ausgedehntere Anwendung noch nicht gefunden hat, obwohl sie schon vor mehr als hundert Jahren versucht worden ist.[1]) Die von Wenzel

[1]) Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft. Dresden 1777, cit. aus Gmelin, 5. Aufl. 1, 132.

angewendete Methode, aus dem Gewichtsverlust, welchen Metallcylinder von gleicher Oberfläche in verschiedenen Säuren erfuhren, die Intensität der chemischen Kraft zu bestimmen, ist prinzipiell falsch angelegt, da bei der Wechselwirkung zwischen festen und flüssigen Stoffen eine Reihe anderer Umstände, wie Diffusionsgeschwindigkeit, Unterschiede im specifischen Geschwicht der Flüssigkeit vor und nach der Reaction u. dgl. die Geschwindigkeit des Angriffs in entscheidender Weise beeinflussen. An denselben Uebelständen leiden die der jüngsten Zeit angehörigen analogen Versuche von Boguski und Kajander[1]), wie aus den beträchtlichen Differenzen ihrer Versuchswerthe zu ersehen ist; auch die in engem Anschluss an Wenzel ausgeführten Versuche von Guldberg und Waage[2]) sind dem gleichen Einwande ausgesetzt.

Der einzige Weg, diese Schwierigkeiten zu vermeiden, ist die Beschränkung der Untersuchung auf homogene Gemenge, flüssige oder gasförmige, ein Weg, den zunächst Berthelot und Péan de St. Gilles in ihrer Arbeit über die Bildung der neutralen Aether aus Säure und Alkohol einschlugen.[3]) Die hier erlangten Resultate über den Verlauf chemischer Reactionen in der Zeit sind denn auch typisch geworden.

Für den in gegenwärtiger Arbeit massgebenden Zweck, die Untersuchung der Relation zwischen den Geschwindigkeits- und Theilungscoefficienten, ist indessen in der sonst so ausführlichen Arbeit kaum Material vorhanden. Auch lassen sich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse aus den Versuchsdaten keine Schlüsse auf die Affinitätsgrössen der betheiligten Stoffe ziehen. Gleiches gilt für die an diese Arbeiten sich anschliessenden, in so grossem Umfange durchgeführten Untersuchungen von Menschutkin.[4]) Sind wir einmal im Stande, die erforderlicheu Rech-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1646 u. 1809 (1876) und **10**, 34 (1877).
[2]) Etudes sur les affinités chimiques. 1867.
[3]) Ann. chim. phys. [3] **65**, **66**, **68** (1862—63).
[4]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 334 (1879) u. f.

nungen durchzuführen, so werden namentlich die letzteren Forschungen eine reiche Fundgrube von Affinitätswerthen sein

Mehrere weitere Arbeiten über die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge beziehen sich auf so specielle Reactionen, dass sie zu Affinitätsbestimmungen gleichfalls nicht verwerthet werden können. Dahin gehören die zum Theil für die Theorie der Vorgänge werthvollen Arbeiten von Harcourt und Esson, Lemoine, Hood, Hell und Urech, Warder.[1]) Höchstens die vom letztgenannten Autor untersuchte Reaction,[2]) die Verseifung von Essigäther in wässeriger Lösung durch Alkalien kann zu vergleichenden Affinitätsbestimmungen der letzteren dienen. Indessen versagt sie bei unlöslichen Basen, und complicirt sich beim Ammoniak und bei den Aminbasen voraussichtlich in unerwünschter Weise durch Amidbildung.

Unter solchen Umständen war eine Reaction aufzusuchen, die bei möglichster Einfachheit eine hinlängliche Allgemeinheit besitzt, um zu vergleichenden Bestimmungen dienen zu können. Da ferner die wenigen Affinitätscoefficienten, welche bisher festgestellt worden sind, sich auf Säuren beziehen, mussten diese das veränderliche Glied der vergleichbaren Vorgänge darstellen. Am geeignetsten, diese Bedingungen zu erfüllen, schien mir die Umwandlung der Amide einbasischer organischer Säuren in die entsprechenden Ammoniaksalze. Der Vorgang erfolgt unter einfacher Wasseraufnahme nach dem Schema

$$R.CONH_2 + H_2O = R.COONH_4,$$

wo R das Radical der fraglichen Säure (CH_3 bei Essigsäure) bedeutet; er wird durch Wasser allein unter den Versuchsbedingungen kaum merklich hervorgerufen, während die Säuren je nach ihrer Affinität zu dem sich bildenden Ammoniak ihn progressiv und mit Geschwindigkeiten veranlassen, welche bei leicht erreichbaren und constant zu haltenden Temperaturen sich bequem experimentell beherrschen lassen.

---

[1]) Die Literatur dazu vgl. Hell u. Urech, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 531 (1880).

[2]) Das. 14, 1361 (1881).

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen habe ich zunächst ausschliesslich Acetamid benutzt, welches von allen in Betracht kommenden Verbindungen am leichtesten rein und in genügender Menge zu beschaffen ist, und sich dabei durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser sowie seine grosse Stabilität besonders empfiehlt.

Die Bestimmung der Menge des im Laufe der Reaction entstandenen Ammoniaksalzes neben unverändertem Acetamid, welche ich anfangs vergeblich auf die begleitenden physikalischen Erscheinungen (Volumänderung u. dgl.) zu basiren versuchte, lässt sich mit genügender Genauigkeit mittelst unterbromigsauren Natrons im Azotometer ausführen, da reines Acetamid, wie schon Hüfner fand, durch die Bromlauge nicht zersetzt wird. Da mittelst des Azotometers ziemlich geringe Stickstoffmengen bestimmt werden können (1 Ccm. Stickstoff wiegt 1,1 bis 1,2 mg.) und die Resultate dabei sehr übereinstimmend ausfallen, so war es möglich, die Versuche in kleinstem Massstabe ohne wesentliche Einbusse an Genauigkeit auszuführen.

Die Aufgabe, welche ich mir nach Ermittelung der Methode im Allgemeinen zunächst gestellt habe, ist die Bestimmung der Geschwindigkeit der Umwandlung, welche das Acetamid unter übrigens gleichen Umständen durch verschiedene Säuren erleidet. Weitere Fragen, welche sich in grosser Zahl aufdrängen, wie die nach dem Einfluss der Temperatur, der Verdünnung, der Gegenwart anderer Körper etc. müssen anderweitigen Untersuchungen vorbehalten bleiben, ebenso entsprechende Versuche mit anderen Amiden und Aniliden.

II. Material und Methoden.

Das zu den Versuchen dienende Acetamid war theils durch Destillation von Ammoniumacetat dargestellt worden, theils war es aus der Fabrik von Kahlbaum (Berlin) bezogen. Es wurde so lange fractionirten Destillationen unterworfen, bis es vollkommen constant bei 223° siedete. Für die Versuche wurde es in wässeriger Lösung, 118 Grm. oder zwei Mol. im Liter enthaltend, angewendet. Ein Cubikcenti-

meter davon, 28 Millgrm. Stickstoff enthaltend, gab im Azotometer constant 0,03 bis 0,05 Ccm. Stickstoff, entsprechend etwa 2 pro Mille Ammoniaksalz, welche sich durch noch so häufige Destillation nicht entfernen liessen. Möglicherweise rührt die Gasentwickelung von einer minimalen Zersetzen des Amids her; da sie so sehr geringfügig ist, $^1/_{500}$ der Gesammtmenge, so habe ich geglaubt, durch Subtraction des Mittelwerthes 0,04 Ccm. von den beobachteten Stickstoffmengen den entsprechenden Fehler genügend unschädlich zu machen.

Eine Umwandlung des Acetamids in Ammoniaksalz durch den Einfluss des Lösungswassers fand bei gewöhnlicher Temperatur auch in Monaten nicht statt, da auch bei alten Lösungen nicht mehr als 0,05 Ccm. Gas erhalten wurden. Uebrigens wurde jede Lösung meist in einigen Tagen verbraucht.

Die Säuren, die nach den üblichen Methoden gereinigt waren, habe ich sämmtlich in normalen Lösungen, deren Gehalt bis auf einige Tausendstel durch Titriren mit Barytwasser, event. durch gewichtsanalytische Methoden festgestellt war, benutzt. Zu jedem Versuch dienten äquivalente Mengen von Acetamid und Säure, und zwar je 1 Ccm. von ersterem auf 2 Ccm. der letzteren. Zur Erhöhung der Genauigkeit mass ich diese Quantitäten nicht einzeln, sondern mischte 10 Ccm. Acetamidlösung mit 20 Ccm. Säure und entnahm dem Gemenge mittelst einer Pipette von 3 Ccm. 9 Proben, welche eine Serie bildeten.

Die Versuche habe ich in kleinen Probirröhrchen angestellt, welche von der Flüssigkeit zu $^3/_4$ angefüllt wurden. Auf die Lösungen schichtete ich, um die Verdunstung zu verhüten, 5—10 Mm. hoch Petroleum und verschloss nach erfolgter Erwärmung das Röhrchen mit einem Stopfen. In Folge dieser einfachen Massnahmen konnte ich meine Versuchsflüssigkeiten monatelang bei 65° halten, ohne dass sie ein Procent Wasser durch Verdunstung verloren hätten.

Die Temperatur meiner Versuche war die des siedenden Methylalkohols, etwa 65° C. Genau kann ich sie nicht angeben, da ich in meinem gegenwärtigen Laboratorium

noch nicht über ein Luftthermometer verfüge; um ihre Constanz zu controliren, benutze ich ein zu diesem Zweck angefertigtes Thermometer von grossem Gang (25 Mm. pro Grad), das an der Stelle, wo das Quecksilber im Dampf des bei 760 Mm. Barometerstand siedenden Methylalkohols einsteht, eine Marke trägt. Meine ersten Bestimmungen führte ich in einem Wasserbade aus, welches von Methylalkoholdampf umspült war. Es bestand aus zwei in einander gesetzten und verlötheten Blechcylindern; der innere diente als Wasserbad, der äussere als Siedegefäss und Dampfmantel. Ein Rückflusskühler erhielt die Menge der siedenden Flüssigkeit constant.

Obwohl diese Vorrichtung vortrefflich functionirte, so lange es sich um die Versuchsdauer von 3—10 Stunden handelte, so erschien sie mir doch bedenklich, als im Laufe der Arbeit die Dauer der Einwirkung auf Wochen und Monate verlängert werden musste. Ich arbeitete deshalb späterhin ausschliesslich mit grossen Wasserbädern von 6—8 L. Inhalt, deren Temperatur mit Hülfe eines Gasregulators genau der des siedenden Methylalkohols gleich gemacht wurde, was sich mit Hülfe des erwähnten Thermoskopes bis auf 0,05 Grad bewerkstelligen liess.

Der benutzte Regulator ist eine einfache Form des von d'Arsonval angegebenen.[1]) Er besteht aus einem thermometrischen Gefäss von etwa 200 Ccm. Inhalt, das horizontal auf dem Boden des Wasserbades liegt und in ein enges, aufrecht gerichtetes Rohr ausläuft. Dieses trägt am oberen Ende, welches das Wasserbad eben überragt, einen Hahntrichter und dicht unter demselben ein seitlich angeschmolzenes Rohr von 8 Mm. Durchmesser und 30 Mm. Länge, dessen offenes Ende mit einer dünnen Kautschukmembran verschlossen ist. Mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens ist das Seitenrohr in ein 30—40 Mm. langes Stück eines weiteren Glasrohres gesetzt, in welches von der anderen Seite her das dicht vor der Membran endende gerade abgeschliffene Gaszuleitungsrohr, sowie das Ableitungsrohr

---

[1]) Hammerl, Ph. Carls Repert. 18, 408 (1882).

mittelst eines Stopfens eingesetzt ist. Letztere beiden Röhren werden zweckmässig conaxial mit einander verschmolzen.

Die Füllung des Regulators ist eine ausgekochte Chlorcalciumlösung von etwa 1,2 spec. Gewicht.

Hat man das Gaszuleitungsrohr mit dem Gashahn, das Ableitungsrohr mit dem Brenner verbunden, und ist bei geöffnetem Hahn des Regulators die gewünschte Temperatur nahezu erreicht, so schliesst man den Hahn. Die bei weiterer Erwärmung sich ausdehnende Flüssigkeit hat keinen Ausweg, als die elastische Membran. Diese wölbt sich vor und schliesst dadurch die Oeffnung des Gaszuleitungsrohres mehr oder weniger ab, bis ein Gleichgewicht zwischen der zugeführten und der ausgestrahlten Wärme sich herstellt. Um den Brenner gegen völliges Verlöschen zu schützen, kerbt man den Rand des Rohres, gegen den die Membran sich legt, an einer Stelle etwas ein. Durch passendes momentanes Oeffnen des Regulatorhahnes sowie durch kleine Verstellungen des Gasrohres gegen die Membran kann man schliesslich die gewünschte Temperatur, falls sie nicht genau erreicht sein sollte, bis auf wenige Hundertstelgrade einstellen.

Die Brenner sind kreisförmig gebogene Messingröhren mit 4—8 feinen Löchern, aus denen ebenso viel Flämmchen brennen; sie sind umgeben von einem weiten Cylinder aus Blech, der die Flammen gegen den Luftzug schützt.

Als Wasserbäder dienen cylindrische Gefässe von Zinkblech, etwa 25 Cm. weit und entsprechend hoch.

Die beschriebenen Vorrichtungen gewähren eine Constanz der Temperatur bis auf $^1/_{20}$ Grad. Sie sind indessen in einer Beziehung noch sehr unvollkommen, da an den verschiedenen Stellen des Wasserbades sich constante Temperaturdifferenzen von mehreren Zehntelgraden herstellen, deren Ursache in den localen Wirkungen der Heizflammen liegt. Dieser Fehler liess sich mittelst eines automatischen Rührwerks, durch welches eine beständige Vermischung der verschieden erwärmten Wasserschichten bewerkstelligt wurde, vollständig beben.

Eine vertikale Axe (Glasröhre mit unten eingeschmol-

zener stählerner Nadel), welche auf ihrer stählernen Spitze sich leicht in einem auf dem Boden des Wasserbades central befestigten Glashütchen dreht, trägt nahe über dem Boden ein horizontales Kreuz dessen Arme mit schräg gestellten Flügeln, ähnlich dem Propeller eines Schraubendampfers, versehen sind. Die Axe durchsetzt den Deckel des Wasserbades, welcher ihr die verticale Stellung sichert; in etwa 15 Cm. Höhe trägt sie den Bewegungsmechanismus, eine horizontale, aus Drath und Papier möglichst leicht construirte Windmühle mit 6—8 Armen von je 15 Cm. Länge, welche durch den aufsteigenden warmen Luftstrom getrieben, das Rührwerk 3—5 mal in der Minute umdreht. Man muss darauf Acht geben, dass die Propellerschaufeln mit dem tieferen Rande vorausgehn und die Wasserschichten nach oben treiben, da andernfalls kein genügender Ausgleich stattfindet. Bleiben trotztem kleine Differenzen, so lassen sie sich jedesmal durch passendes Verschieben des Brenners unter dem Wasserbade heben.

In dieser Form haben sich die beschriebenen Thermostaten bei monatelangem ununterbrochenen Gebrauch vollkommen bewährt. Zuweilen findet ein sehr langsames Ansteigen der Temperatur, etwa $^1/_{20}$ Grad in zwei Wochen statt; es liegt an einer Verdunstung der Regulatorfüllung durch die Kautschukmembran und lässt sich durch Anwendung concentrirterer Chlorcalciumlösung leicht heben.

Um die Füllung des Wasserbades gegen Verdunstung zu schützen, bedeckte ich sie mit einer Schicht Petroleum. Die von Zeit zu Zeit erforderliche Ergänzung geschah mit vorgewärmtem Wasser.

Die mit den Versuchsflüssigkeiten gefüllten Gläschen wurden durch passende Löcher im Deckel des Wasserbades gesteckt und tauchten bis nahe zum Rande in das erwärmte Wasser. Der Inhalt desselben nahm innerhalb einer Viertelminute die Temperatur des Wasserbades an. Ich rechnete die Zeit von dem Momente des Eintaugens an; der durch die Erwärmungszeit bedingte Fehler wird dann einigermaassen compensirt, da beim Schluss des Versuches das Gläschen, welches in Wasser von der Zimmertemperatur übergeführt

wird, nahezu ebensoviel Zeit zur Abkühlung braucht, wie am Anfang zur Erwärmung. Ohnedies ist die Dauer dieser Vorgänge in den meisten Fällen ein verschwindend geringer Bruchtheil der ganzen Versuchsdauer.

Die Zeitbestimmung geschah mit Hülfe einer guten Taschenuhr mit compensirter Unruhe, deren Gang während der Dauer sämmtlicher Versuche nicht geändert wurde. Die hier möglichen Fehler verschwinden vollständig gegen die übrigen Versuchsfehler.

Der Abschluss eines Versuches wurde, wie erwähnt, durch plötzliche Abkühlung des Gläschens in Wasser von Zimmertemperatur bewerkstelligt. Hatte die Temperatur sich völlig ausgeglichen, wozu 5 Minuten ausreichend waren, so wurde das Gläschen in das Zersetzungsgefäss des Azotometers gebracht. Das Instrument war nach den Angaben von Winkler construirt; sowohl die Messröhre, wie das Zersetzungsgefäss waren von Wasser umgeben. Letzterem Theil musste ich eine andere Form geben, als gebräuchlich; ich benutzte einen kleinen conischen Kolben von 60 Ccm. Inhalt, in dessen Stopfen eine Spiralfeder von Draht befestigt war, um das schräg im Kolben liegende Gläschen festzuhalten. Das Ausgiessen des Inhalts zur Bromlauge sowie das erforderliche energische Durchschütteln konnte so ohne Mühe und ohne Gefährdung des Gläschens vorgenommen werden.

Zu jedem Versuche dienten 20 Ccm. Bromlauge, eine Menge, die vollkommen ausreichend war, da jedes Mal höchsten 28 Mgrm. Stickstoff auszutreiben waren.

Es ist bekannt, dass im Azotometer sich nicht sämmtlicher vorhandener Stickstoff entwickelt. Die rückständigen Mengen sind von Dietrich bestimmt worden; ich konnte indessen, da ich unter anderen Verhältnissen arbeitete, die von ihm gegebenen Tabellen nicht benutzen. Bezügliche directe Versuche ergaben mir, dass unter meinen Versuchsbedingungen die entwickelte Stickstoffmenge zu der überhaupt vorhandenen in einem constanten Verhältniss steht. Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht diese Thatsache; sie bezieht sich auf die Zerlegung wech-

selnder Mengen Chlorammonium durch je 20 Ccm. Bromlauge.

Chlorammonium.	Stickstoff.		
	Gef.	Ber.	Theorie.
0,1	1,36	1,34	1,40
0,2	2,66	2,68	2,80
0,3	3,99	4,02	4,20
0,5	6,70	6,70	7,00
1	13,43	13,40	14,00
2	26,80	26,80	28,00

Die Chlorammoniummengen sind Milligramm-Aequivalente (1 = 53,46 Mgrm.), die Stickstoffmengen Milligramme. Unter Ber. stehen die dem Verhältniss der Salmiakmengen entsprechenden Bruchtheile der aus $2NH_4Cl$ erhaltenen Stickstoffmenge von 26.80 Mgrm. Man überzeugt sich, dass sie von den beobachteten Werthen nur um Grössen abweichen, welche innerhalb der Versuchsfehler liegen. Den theoretischen Werthen gegenüber zeigt sich ein regelmässiges Minus von 4,2 Procent. Der Unterschied ist grösser, als der aus Dietrichs Versuchen folgende, er ist aber vollkommen constant, wovon ich mich durch wiederholte Bestimmungen unter wechselnden Versuchsbedingungen überzeugt habe, und zwar ist er unabhängig von der Säure, mit welcher das Ammoniak verbunden ist. Durch Analyse von Ammoniumsulfat erhielt ich 26,76, von Ammoniumoxalat 26,77, von Acetamid, welches ich durch 12stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 100° vollkommen in Ammoniaksalz übergeführt hatte, in mehreren Versuchen 26,74 bis 26,82 Mgrm. Stickstoff statt 28,00. Die Versuche sind theils mit alter, theils mit frischer Lauge bei Temperaturen zwischen 14° und 27° ausgeführt worden, ohne jemals ein anderes Resultat zu geben.

Konnte somit die aus reinen Ammoniaksalzen entwickelte Stickstoffmenge als Maass des ganzen vorhandenen Stickstoffs dienen, so war doch noch die Frage zu erledigen, ob das bei den späteren Analysen stets vorhandene Acetamid nicht die Messungen beeinflusse. Bezügliche Versuche ergaben, dass dies in der That der Fall ist.

Es gaben 2 Ccm. normaler Chlorammoniumlösung 26,76 und 26,78 Mgrm. Stickstoff. Als $^1/_2$, 1, 2 und 4 Aequiv.

Acetamid der gleichen Menge Chlorammonium hinzugefügt waren, erhielt ich folgende Mengen:

	Stickstoff.	Ueberschuss.
$2\,NH_4Cl$	26,77	—
$2\,NH_4Cl + CH_3.CONH_2$	27,06	0,29
$2\,NH_4Cl + 2\,CH_3.CONH_2$	27,24	0,47
$2\,NH_4Cl + 4\,CH_3.CONH_2$	27,36	0,59
$2\,NH_4Cl + 8\,CH_3.CONH_2$	27,38	0,61

Die einzelnen Zahlen sind stets das Mittel mehrerer Versuche. Man sieht, dass der Stickstoffüberschuss anfangs rasch mit wachsender Acetamidmenge zunimmt, später fast gar nicht mehr.[1]) Für den späteren Gebrauch sei eine Tabelle hier eingefügt, welche die Correctionen für die bei Gegenwart von Acetamid gefundenen Stickstoffmengen giebt. Da bei den später angestellten Versuchen Ammoniak plus Acetamid zusammen stets zwei Mgrm.-Aequivalente ausmacht, so sind die gefundenen Stickstoffüberschüsse mit $^2/_3$, $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ zu multipliciren.

Stickstoff gefunden	18,7	13,6	9,1	6,8
Correction	— 0,19	— 0,24	— 0,20	— 0,15

Daraus folgt durch graphische Interpolation:

Stickstoff	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corr.	—0,03	—0,05	—0,08	—0,10	—0,12	—0,14	—0,16	—0,18	—0,20
Stickstoff	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Corr.	—0,21	—0,22	—0,23	—0,24	—0,24	—0,24	—0,23	—0,22	—0,20
Stickstoff	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Corr.	—0,19	—0,17	—0,15	—0,13	—0,11	—0,09	—0,06	—0,03	—0,01

An den später mitzutheilenden Versuchsdaten sind diese Correctionen, sowie die vom Ammoniakgehalt des Acetamids herrührenden stets angebracht. Die Berechtigung, obige Tabelle allgemein anzuwenden, kann noch insofern einem Zweifel unterliegen, als möglicher Weise vom Verbindungszustand des Ammoniaks abhängt, wieviel der durch die Gegenwart von Acetamid hervorgerufene Stickstoffüberschuss beträgt. Ich stellte deshalb Versuche mit einer nahezu normalen

[1]) An den oben gegebenen Zahlen ist die Correction wegen des geringen Ammoniakgehalts im Acetamid bereits angebracht.

Lösung von Ammoniumacetat an, die den oben mitgetheilten mit Chlorammonium entsprachen. Der Ueberschuss erwies sich gleich für gleiche Verhältnisse von Ammoniak und Acetamid. Es gaben 2 Ccm. der Lösung ohne Acetamid 26,97 und 27,00, Mittel 26,99 Mgrm. Stickstoff, mit der äquivalenten Menge Acetamid 27,42 und 27,46, Mittel 27,44 Stickstoff. Der Ueberschuss beträgt somit 0,45; beim Chlorammonium war er = 0,47 gefunden worden. Da ich bei den äussersten Typen der vorkommenden Ammoniaksalze keinen Unterschied fand, so glaubte ich von einer Untersuchung aller übrigen absehen zu dürfen.

Die Ursache dieser Erscheinung bin ich nicht im Stande zu erklären, da sich aus den vorhandenen Zahlen nicht einmal ergiebt, ob der Stickstoffüberschuss von einer vollständigeren Zersetzung des Ammoniaks oder von einer theilweisen Zerlegung des Amids herrührt. Ich habe im Interesse der Hauptaufgabe darauf verzichtet, den Gegenstand eingehender zu untersuchen, als zur Ermittelung der nöthigen Correctionsgrössen erforderlich war.

Neben den Versuchen bei 65° C. führte ich eine Reihe entsprechender bei 100° C., im Dampfe siedenden Wassers aus. Die Versuchsflüssigkeiten wurden hierbei, wenn es sich um längere Zeiten, als eine Stunde, handelte, in Glaskugeln mit ausgezogenen Spitzen eingeschmolzen und in einem Siedeapparat erhitzt, der analog dem von Regnault construirt war, indem die abziehenden Dämpfe den eigentlichen Erhitzungsraum umgaben und gegen Abkühlung schützten.

Um die Apparate ununterbrochen im Gang zu halten, wurde der Wasserstand im Siedegefäss durch Verbindung mit einem Reservoir von unveränderlichem Niveau constant erhalten. Die abziehenden Dämpfe durchströmten ein schräg stehendes Rohr von etwa $^3/_4$ Meter Länge, wo sie zum grossen Theil durch Luftkühlung verdichtet wurden und zurückflossen. Vor der Analyse muss eine Spitze geöffnet werden, da sonst die Verschiedenheit des Druckes im Inneren der Kugel gegen den äusseren erhebliche Fehler verursachen würde.

Versuche von kürzerer Zeitdauer führte ich wie bei

65° in Probirröhren unter Petroleum aus. Ich habe mich überzeugt, dass beide Methoden identische Resultate geben.

III. Versuchsergebnisse.

In den nachfolgenden Tabellen habe ich die Versuchswerthe, zu denen ich nach den vorbeschriebenen Methoden gelangt bin, zusammengestellt. Meist ist jeder Versuch doppelt oder dreifach ausgeführt, damit der Mittelwerth verlässlicher werde; indessen habe ich mein Augenmerk nicht sowohl auf die Erreichung der letzten Genauigkeit, als auf die Erlangung eines möglichst reichen Erfahrungsmaterials gerichtet. Es liegt in der Natur der Sache, dass ersteres Ziel erst auf Grundlage einer angenäherten Kenntniss der Phänomene erreicht werden kann und dass ohne dieselbe das Streben darnach vergebliche Arbeit wäre. Ein Urtheil, wie weit die Werthe zuverlässig sind, bieten die Doppelbestimmungen, welche fast immer in unabhängigen, nicht gleichzeitig angestellten Versuchsreihen ermittelt wurden. Die durchschnittlichen Abweichungen betragen 0,1—0,2 Ccm. Stickstoff, einem halben bis zu einem ganzen Procent der gesammten Menge entsprechend.

Die Tabellen enthalten unter *t* die Zeiten in Minuten; bei langer Dauer sind zur Erleichterung der Uebersicht die Tage in Klammern zugefügt. Die angegebenen Werthe bedeuten Milligramme Stickstoff, die zu einem Mittelwerth vereinigt sind; unter corr. stehen die endgültigen Zahlen, welche sich aus den vorigen unter Berücksichtigung der auf S. 12 entwickelten Correctionen ergeben. In der Ueberschrift jeder Tabelle ist unter T die Temperatur, unter N die gesammte, bei vollständiger Zersetzung aus dem angewendeten Acetamid im Azotometer zu erzielende Stickstoffmenge angegeben.

Tab. I.

Salzsäure: HCl. T = 65°. N = 26,80.

t				Mittel.	corr.
15	4,56	4,56	4,60	4,57	4,42
30	7,73	7,76	—	7,75	7,53
45	10,34	10,47	—	10,41	10,16

t				Mittel.	corr.
60	12,45	12,33	12,43	12,40	12,13
75	14,07	13,94	13,87	13,96	13,68
90	15,38	15,12	—	15,25	14,97
120	17,50	17,11	17,08	17,23	16,97
150	18,80	18,48	—	18,64	18,40
180	19,74	—	—	19,74	19,53

Tab. Ia.

Salzsäure, HCl. T = 100°, N = 26,60.

t				Mittel.	corr.
2	6,75	6,87	6,94	6,85	6,65
4	11,70	11,76	11,91	11,79	11,52
6	14,74	15,10	14,96	14,93	14,65
9	17,80	17,66	—	17,73	17,48
12	19,35	19,45	19,57	19,56	19,34
15	20,62	20,67	20,57	20,62	20,42
20	21,83	21,98	—	21,91	21,74

Tab. II.

Salpetersäure, $NO_2 . OH$. T = 65°, N = 26,80.

t				Mittel.	corr.
15	4,25	4,46	4,49	4,40	4,25
30	7,94	7,56	—	7,75	7,53
45	10,05	—	—	10,05	9,80
60	11,97	12,17	12,02	12,05	11,78
75	13,68	13,53	13,76	13,66	13,38
90	14,85	15,12	14,99	14,99	14,71
120	16,85	16,95	16,98	16,93	16,67
150	18,47	18,50	18,50	18,49	18,26
180	19,62	19,42	—	19,52	19,31

Tab. IIa.

Salpetersäure, $NO_2 . OH$. T = 100°, N = 26,60.

t				Mittel.	corr.
2	6,76	6,66	—	6,71	6,51
4	11,22	11,47	—	11,35	11,09
6	14,48	14,31	14,44	14,41	14,13
9	17,45	17,25	17,21	17,30	17,14
12	19,02	19,05	19,06	19,04	18,81
15	20,43	20,27	—	20,35	20,14
20	21,82	21,10	—	21,46	21,28

Tab. III.

Bromwasserstoffsäure, HBr. T = 65°, N = 26,80.

t				Mittel.	corr.
15	4,62	4,37	4,46	4,48	4,33
30	7,90	7,60	—	7,75	7,53
45	10,24	10,08	10,23	10,17	9,92
60	12,20	12,10	12,28	12,19	11,92
75	13,96	13,50	13,84	13,77	13,49
90	14,89	14,92	—	14,91	14,63
120	16,91	17,09	16,92	16,95	16,69
150	18,43	—	—	18,43	18,19
180	19,49	—	—	19,49	19,26

Tab. IIIa.

Bromwasserstoffsäure, HBr. T = 100°, N = 26,60.

t			Mittel.	corr.
2	6,76	6,80	6,78	6,59
4	11,47	11,57	11,52	11,25
6	14,63	14,71	14,67	14,39
9	17,49	17,36	17,43	17,18
12	19,81	—	19,81	19,60
15	20,47	—	20,47	20,27
20	21,75	22,12	21,94	21,77
25	22,58	—	22,58	22,42

Tab. IV.

Trichloressigsäure, $CCl_3 . COOH$. T = 65°, N = 26,80.

t				Mittel.	corr.
15	3,24	3,24	3,22	3,23	3,13
30	5,62	5,73	5,82	5,69	5,52
45	8,07	7,70	7,71	7,83	7,61
60	9,48	9,40	9,52	9,47	9,23
90	12,41	12,20	12,24	12,28	12,01
120	14,08	14,12	—	14,10	13,82
150	15,80	15,75	15,78	15,78	15,51
180	17,10	16,90	16,55	16,85	16,59
240	18,57	—	—	18,57	18,33

Tab. V.

Dichloressigsäure, $CHCl_2 . COOH$. T = 65°, N = 26,78.

t				Mittel.	corr.
30	2,38	2,55	2,49	2,47	2,37
60	4,29	3,71	4,18	4,06	3,92

t				Mittel.	corr.
120	6,86	6,90	—	6,88	6,68
180	8,90	8,83	8,79	8,84	8,60
240	10,30	10,44	10,22	10,32	10,07
300	11,70	11,72	—	11,71	11,64
360	12,77	12,56	—	12,67	12,40
420	13,54	13,41	—	13,48	13,20
480	14,37	14,35	—	14,36	14,08
540	14,96	—	—	14,96	14,68

Tab. VI.

Monochloressigsäure, $CH_2Cl.COOH$. T = 65°, N = 26,75.

t				Mittel.	corr.
480	(1/3)	4,35	—	4,35	4,20
1440	(1)	7,51	—	7,51	7,30
2880	(2)	10,92	10,86	10,89	10.63
4320	(3)	13,22	—	13,22	12,94
5760	(4)	15,14	14,90	15,02	14,74
7200	(5)	16,12	—	16,12	15,85
8640	(6)	17,64	17,58	17,52	17,26
11520	(8)	19,14	—	19,14	18,91
14400	(10)	21,44	—	21,44	21,25

Tab. VII.

Ameisensäure, $H.COOH$. T = 65°, N = 26,60.

t					Mittel.	corr.
2880	(2)	4,54	4,64	4,66	4,61	4,46
5760	(4)	6,61	6,56	6,60	6,59	6,40
8640	(6)	7,97	8,14	8,12	8,08	7,86
12960	(9)	9,86	9,53	9,80	9,73	9,48
17280	(12)	11,15	11,15	—	11,15	10,89
23040	(16)	12,36	12,43	—	12,40	12,13
34560	(24)	14,50	14,72	—	14,61	14,33
57600	(40)	17,11	17,34	17,12	17,19	16,93

Tab. VIIa.

Ameisensäure, $H.COOH$. T = 100°, N = 26,60.

t				Mittel.	corr.
120		2,82	2,79	2,90	2,78
240		4,34	—	4,34	4,19
480		6,82	6,85	6,84	6,64
720		8,51	8,47	8,49	8,26
1440	(1)	11,94	11,84	11,89	11,62

t				Mittel.	corr.
2160	(1 1/2)	13,63	—	13,63	13,35
2580	(2)	15,13	15,34	15,24	14,96
4320	(3)	17,82	17,57	17,70	17,45
5760	(4)	19,20	—	19,20	18,98

Tab. VIII.

Milchsäure, $C_2H_4OH.COOH$. $T = 65^0$, $N = 26,60$.

t					Mittel.	corr.
2880	(2)	4,29	4,16	4,18	4,21	4,07
5760	(4)	6,10	6,12	6,15	6,12	5,94
8640	(6)	7,52	7,53	7,69	7,58	7,37
12960	(9)	9,82	9,70	—	9,76	9,51
17280	(12)	10,91	10,49	10,77	10,72	10,46
23040	(16)	12,03	12,36	12,15	12,18	11,91
34560	(24)	14,66	14,58	—	14,62	14,34
57600	(40)	17,57	17,86	17,60	17,68	17,43

Tab. VIIIa.

Milchsäure, $C_2H_4OH.COOH$. $T = 100^0$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
240		4,26	4,35	4,31	4,16
480		6,57	6,47	6,52	6,33
720		8,08	8,00	8,04	7,82
1440	(1)	11,45	11,49	11,47	11,21
2160	(1 1/2)	13,61	13,72	13,67	13,39
2880	(2)	15,54	15,60	15,57	15,30

Tab. IX.

Essigsäure, $CH_3.COOH$. $T = 65^0$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
14400	(10)	3,39	3,47	3,43	3,30
28890	(20)	5,06	5,10	5,08	4,92
43200	(30)	6,75	6,70	6,73	6,53
57600	(40)	7,44	7,72	7,58	7,37
72000	(50)	8,66	8,62	8,64	8,41

Tab. X.

Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$. $T = 65^0$, $N = 26,75$.

t				Mittel.	corr.
15	2,72	2,72	—	2,72	2,61
30	4,90	4,90	5,00	4,93	4,77
60	8,09	7,92	7,79	7,93	7,73

t				Mittel.	corr.
90	9,94	10,00	9,93	9,96	9,72
120	11,61	11,52	11,23	11,45	11,19
150	12,83	12,73	—	12,78	12,50
180	13,77	13,56	13,61	13,65	13,37
210	14,44	14,32	—	14,38	14,10
240	15,04	14,84	—	14,94	14,67

Tab. Xa.

Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$. T = 100°, N = 26,60.

t			Mittel.	corr.
3	5,76	5,69	5,73	5,55
6	8,97	9,11	9,04	8,80
10	12,18	11,62	11,90	11,63
15	13,50	13,98	13,74	13,46
20	14,38	14,47	14,43	14,15
30	16,02	15,97	16,00	15,73
40	17,40	16,94	17,17	16,90
60	18,42	18,46	18,44	18,20

Tab. XI.

Oxalsäure, $(COOH)_2$. T = 65°, N = 26,74.

t				Mittel.	corr.
60	3,38	3,21	3,22	3,27	3,15
120	5,46	5,56	5,50	5,51	5,34
182	7,00	6,84	6,58	6,81	6.61
240	7,94	8,03	7,88	7,95	7,73
360	9,64	9,32	9,51	9,49	9,25
480	10,37	10,60	—	10,49	10,24
540	10,70	10,79	—	10,75	10,50
600	11,22	11,31	—	11,27	11,01
720	11,92	—	—	11,92	11,65
1440	13,46	—	—	13,46	13,18
2880	14,95	—	—	14,95	14,67

Tab. XIa.

Oxalsäure $(COOH)_2$. T = 100°, N = 26,60.

t			Mittel.	corr.
15	6,89	6,80	6,85	6,65
30	9,60	9,71	9,66	9,42
60	12,24	—	12,24	11,97
90	13,13	13,18	13,16	12,88
120	13,59	13,60	13,60	13,32

t			Mittel.	corr.
360	15,25	15,33	15,29	15,01
840	16,95	16,97	16,96	16,70
1440	18,13	—	18,13	17,89

Tab. XII.

Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2 . (COOH)_2$. T = 65°, N = 26,62.

t					Mittel.	corr.
1440	(1)	5,16	5,16	5,06	5,12	4,96
2880	(2)	7,19	7,26	7,06	7,17	6,97
4320	(3)	8,72	8,59	8,80	8,70	8,46
5760	(4)	9,67	9,58	9,81	9,69	9,44
8640	(6)	11,64	11,65	—	11,65	11,38
14400	(10)	13,96	13.68	—	13,82	13,54
25920	(18)	16,40	16,80	—	16,60	16,34
43200	(32)	18,75	18,60	—	18,68	18,45

Tab. XIIa.

Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$. T = 100°, N = 26,60.

t				Mittel.	corr.
120		5,61	5,71	5,66	5,49
244		8,14	8,24	8,19	7,97
480		10,80	10,74	10,77	10,51
720		12,43	12,52	12,48	12,21
1440	(1)	15,65	15,59	15,62	15,35
2160	(1½)	17,46	17,51	17,49	17,24
2880	(2)	18,69	18,90	18,80	18,57
4320	(3)	20,45	20,43	20,44	20,24

Tab. XIII.

Apfelsäure, $C_2H_3OH(COOH)_2$. T = 65°, N = 26,62.

t					Mittel.	corr.
1440	(1)	3,33	3,19	3,27	3,26	3,14
2880	(2)	4,56	4,58	4,63	4,59	4,45
5770	(4)	6,44	6,45	6,72	6,54	6,36
8640	(6)	7,49	7,84	7,91	7,75	7,54
14400	(10)	9,56	9,60	—	9,58	9,33
28800	(20)	12,60	—	—	12,60	12,33
43200	(30)	14,69	14,32	—	14,51	14,23
57600	(40)	15,75	15,80	—	15,78	15,50

Tab. XIV.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. $T = 65^\circ$, $N = 26,60$.

t					Mittel.	corr.
2880	(2)	1,92	1,92	—	1,92	1,83
8640	(6)	3,75	3,45	3,71	3,64	3,53
17280	(12)	5,29	5,42	—	5,36	5,20
28800	(20)	6,78	6,55	—	6,67	6,48
46080	(32)	8,48	8,54	—	8,51	8,28
72000	(50)	10,68	10,63	—	10,66	10,40

Tab. XIVa.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
480		3,18	3,13	3,16	3,04
1485		5,94	5,88	5,91	5,73
2880	(2)	8,31	8.41	8,36	8,14
4320	(3)	10,33	10,27	10,30	10,05
7200	(5)	13,00	13,00	13,00	12,72

Tab. XV.

Citronensäure, $C_3H_4OH(COOH)_3$. $T = 65^\circ$, $N = 26,60$.

t					Mittel.	corr.
1440	(1)	3,57	3,62	3,68	3,62	3,49
2880	(2)	4,96	4,91	5,07	4,98	4,82
5760	(4)	6,33	6,57	—	6,45	6,26
8640	(6)	7,84	7,84	7,93	7,87	7,65
14400	(10)	9,30	9,46	—	9,38	9,14
25920	(18)	11,40	11,42	—	11,41	11,15
43200	(30)	13,60	13,26	—	13,43	13,15
72000	(50)	15,85	15,51	—	15,68	15,41

Tab. XVa.

Citronensäure, $C_3H_4OH(COOH)_3$. $T = 100^\circ$, $N = 26,60$.

t				Mittel.	corr.
240		5,71	5,61	5,66	5,29
540		7,44	7,54	7,49	7,28
840		9,11	9,07	9,09	8,85
1440	(1)	10,53	10,59	10,56	10,30
2880	(2)	13,25	13,42	13,34	13,06
4320	(3)	14,82	14,75	14.79	14,51
5760	(4)	15,80	15,71	15,76	15,49
10080	(7)	18,37	18,66	18,52	18,28

Tab. XVIa.

Phosphorsäure, $PO(OH)_3$. T = 100°, N = 26,60.

t			Mittel.	corr.
15	2,71	2,88	2,80	2,68
30	3,93	3,99	3,96	3,82
60	5,44	5,51	5,48	5,32
120	7,12	7,06	7,09	6,89
360	8,90	8,96	8,93	8,69
840	10,01	10,05	10,03	9,78
1440 (1)	10,96	—	10,96	10,70
2880 (2)	12,24	12,66	12,45	12,18
4320 (3)	13,79	14,01	13,90	13,62
7220 (5)	15,32	15,40	15,36	15,08

Tab. XVIIa.

Arsensäure, $AsO(OH)_3$. T = 100°, N = 26,60.

t			Mittel.	corr.
360	8,27	8,28	8,28	8,06
720	9,46	9,50	9,48	9,24
1450 (1)	10,80	10,56	10,68	10,43
2880 (2)	12,08	12,48	12,28	12,01
4320 (3)	13,89	13,70	13,80	13,52
7200 (5)	15,06	15,36	15,21	14,93
11520 (8)	16,75	16,61	16,68	16,42

IV. Discussion der Resultate.

Die Umbildung des Acetamids in Ammoniumacetat unter dem Einfluss wässeriger Säuren stellt einen ausgesprochenen Fall der sogenannten „prädisponirenden“ Wahlverwandtschaft dar. Der chemische Process erfolgt wesentlich zwischen Acetamid und Wasser; erst secundär wird das gebildete Ammoniumacetat durch eine etwa anwesende Säure weiter zersetzt. Nichtsdestoweniger erfolgt der Vorgang durch Wasser allein ausserordentlich langsam; sowie dagegen ein Stoff, welcher zu einem der entstehenden Producte Verwandtschaft hat, also eine Säure oder Basis anwesend ist, vollzieht sich die Reaction mit einer Geschwindigkeit, die von der Temperatur, der Verdünnung und von der Natur des „prädisponirenden“ Stoffes abhängig ist. Die mitgetheilten Versuche sind unter sonst gleichen Bedingungen

mit verschiedenen Säuren ausgeführt worden; es zeigte sich dabei, dass die Umwandlung um so schneller erfolgt, je stärker die Säure ist.

Zum Verständniss derartiger Vorgänge hat schon vor längerer Zeit L. Pfaundler[1]) nach einer Andeutung von Clausius[2]) die Vorstellungen der gegenwärtig herrschenden Moleculartheorie der Aggregatzustände herangezogen. Nach denselben befinden sich in einer Flüssigkeit die Moleküle in einem Zustande unaufhörlicher Bewegung, die zu mannigfaltigen Zusammenstössen führt. Dabei werden vorhandene Verbindungen der Atome getrennt und neugebildet; beides geschieht in um so grösserem Maassstabe, je geringer einerseits die zusammenhaltenden, und je grösser andererseits die vereinigenden Kräfte sind. Daher muss ein Stoff, welcher mit einem Zersetzungsproduct der ursprünglichen Substanz eine sehr stabile, von starken Kräften zusammengehaltene Verbindung zu bilden vermag, die Zersetzung befördern, indem unter seiner Mitwirkung die Resultante der auf die ursprünglichen Moleküle einwirkenden trennenden Kräfte viel häufiger einen zur Zersetzung führenden Werth erhalten muss. Diese Vorstellungsweise steht in Einklang mit dem allgemeinen Versuchsergebniss: je stärker die Säure, d. h. je stabiler ihr Ammoniaksalz, um so geschwinder die Umwandlung des Acetamids.

Ehe indessen dies allgemeine Ergebniss in einen ziffernmässigen Ausdruck gebracht werden kann, sind einige Vorfragen über den Verlauf der Reaction zu erledigen. Im Allgemeinen zeigt sich in den verschiedenen Tabellen das gleiche Bild: die Reaction beginnt verhältnissmässig rasch, um immer langsamer zu werden, indem die Zunahme der Zersetzung für gleiche Zeitintervalle um so kleiner wird, je weiter die Zersetzung vorgeschritten ist. Ein derartiges Verhalten liess sich voraussehn; je weniger an wirksamer Substanz vorhanden ist, um so geringer wird der Betrag der Umsetzung sein. Ob aber der Verlauf des Vorganges bei

---

[1]) Pogg. Ann. 131, 55 (1867).
[2]) Das. 100, 353.

den verschiedenen Säuren sich vollkommen entspricht, so dass die Natur der Säure nur den Parameter der Zeitfunction bestimmt, oder ob den verschiedenen Säuren verschiedene Functionen zukommen, muss näher untersucht werden.

Die allgemeine Theorie des Verlaufes chemischer Vorgänge in der Zeit ist von Guldberg und Waage formulirt und von den anderen Autoren, welche das Problem bearbeitet haben, angenommen, resp. wiederholt worden. Seien a und b die wirksamen Massen zu Anfang der Reaction, deren Maasseinheiten in Bezug auf die Reaction äquivalent gewählt sind, und sei y die zur Zeit t umgesetzte Menge von a und b, so ist die Geschwindigkeit des Vorganges

$$\frac{\partial y}{\partial t} = c(a-y)(b-y),$$

wo c eine Constante ist. Ist, wie im vorliegenden Fall $a = b$ zu setzen, da die Massen äquivalent genommen sind, so folgt

$$\frac{\partial y}{\partial t} = c(a-y)^2; \quad \frac{\partial y}{(a-y)^2} = c\,\partial t.$$

$$\frac{1}{a-y} = ct + \text{const.}$$

Zur Bestimmung der Integrationsconstante hat man gleichzeitig $t = o$ und $y = o$, woraus const. $= \frac{1}{a}$ und

$$\frac{y}{a-y} = a \,.\, c \,.\, t = Ct$$

folgt, wo C eine neue Constante ist.

Bei dieser Entwicklung ist einerseits vorausgesetzt, dass das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung gelte, andernseits, dass die bei der Reaction gebildeten Stoffe keinen Einfluss auf dieselbe haben. Die erhaltene Gleichung wird, da die Voraussetzungen unsicher, rsp. unzutreffend sind, nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit bieten. Da sie aber gestattet, das Vorhandensein und die Art bestimmter Nebenwirkungen zu erkennen, so wird sie bei der Untersuchung gute Dienste leisten.

In der zugehörigen Tafel I ist der Verlauf der Umsetzung unter dem Einfluss der verschiedenen Säuren graphisch

dargestellt, indem die Zeiten als Abscissen, die gebildeten Ammoniakmengen als Ordinaten eingetragen sind. Jeder Punkt entspricht einer Bestimmung; die beigeschriebenen Ziffern correspondiren den Nummern der Tabellen, wobei die Bestimmungen bei 100° von denen bei 65° durch einen Strich unterschieden sind. Um den Vergleich möglichst anschaulich zu machen, habe ich den Massstab der Zeit für die verschiedenen Curven so gewählt, dass sie sämmtlich durch einen bestimmten Punkt gehen mussten; aus praktischen Gründen fiel die Wahl des letzteren auf den Moment, in welchem gerade die Hälfte der Amidmenge die Umwandlung erfahren hatte, da dieser Zeitpunkt sich am unabhängigsten von den Versuchsfehlern bestimmen lässt. Da die vorhin abgeleitete Gleichung nur eine Constante enthält, so mussten, wenn der Process derselben entspricht, unter diesen Bedingungen sämmtliche Curven zusammenfallen.

Zur Bestimmung des fraglichen Zeitmoments, bei welchem die Hälfte des Acetamids umgewandelt war, bediente ich mich der bekannten Interpolationsformel

$$t = t_1 \frac{(y-y_2)(y-y_3)}{(y_1-y_2)(y_1-y_3)} + t_2 \frac{(y-y_1)(y-y_3)}{(y_2-y_1)(y_2-y_3)} + t_3 \frac{(y-y_1)(y-y_2)}{(y_3-y_1)(y_3-y_2)},$$

in welcher $y_1\ y_2\ y_3$ drei verschiedene Zersetzungsgrössen darstellen, welche die der halben Zersetzung entsprechende Menge y einschliessen und $t_1\ t_2\ t_3$ die zugehörigen Zeiten sind. Die gesuchte Zeit der halbvollendeten Zersetzung ist dann t. Ich habe mich durch spezielle Rechnungen überzeugt, dass drei Glieder der Interpolationsformel vollkommen ausreichende Genauigkeit gewähren.

Die nachfolgende Tabelle enthält die so ermittelte Zeit der halben Umsetzung in Minuten.

Tab. XVIII.

	65°	100°	Verhältniss.
1. Salzsäure	72,1	4,98	14,48
2. Salpetersäure	75,2	5,35	14,06
3. Bromwasserstoffsäure	74,0	5,14	14,39
4. Trichloressigsäure	112,8	—	—
5. Dichloressigsäure	433,7	—	—
6. Monochloressigsäure	4570	—	—

	65°	100°	Verhältniss.
7. Ameisensäure	28950	2138	13,55
8. Milchsäure	29340	2128	13,80
9. Essigsäure	—	—	—
10. Schwefelsäure	180,0	14,10	12,77
11. Oxalsäure	1516	118,6	12,80
12. Weinsäure	13660	929	14,71
13. Aepfelsäure	35310	—	—
14. Bernsteinsäure	—	7976	—
15. Citronensäure	44810	3088	14,53
16. Phosphorsäure	—	3880	—
17. Arsensäure	—	4005	—

Dividirt man in den Tab. I—XVII die Zeiten durch die entsprechenden Werthe der vorigen Tabelle, so wird dadurch die Beziehung der Umwandlungscurven auf den gleichen Massstab erzielt. Hierbei ist noch eine kleine Correction erforderlich, da die zu verschiedenen Zeiten benutzten Amidlösungen nicht ganz gleiche Stickstoffmengen gaben. Da die meisten Versuche mit einer Lösung angestellt wurden, welche pro Cubikcentimeter 26,60 Mgrm. Stickstoff gab, so habe ich die anderen Versuchsreihen proportional auf diese Menge reducirt. Die Zeit entspricht dann der Entwicklung von 13,30 Mgrm. Stickstoff.

Durch diese Rechnungen gewinnen wir folgende Uebersicht.

Tab. XIX.

1. Salzsäure				2. Salpetersäure			
65°,	$t = 72,1$	100°,	$t = 4,98$	65°,	$t = 75,2$	100°,	$t = 5,35$
0,208	4,39	0,402	6,65	0,200	4,22	0,374	6,51
0,417	7,47	0,803	11,52	0,400	7,48	0,748	11,09
0,625	10,09	1,205	14,65	0,599	9,73	1,122	14,13
0,833	12,02	1,807	17,48	0,798	11,70	1,683	17,14
1,041	13,58	2,410	19,34	0,997	13,28	2,244	18,81
1,250	14,86	3,012	20,42	1,197	14,60	2,805	20,14
1,667	16,85	4,016	21,74	1,596	16,55	3,740	21,28
2,082	18,26			1,995	18,13		
2,500	19,38			2,394	19,17		

3. Bromwasserstoffsäure.

65°,	$t = 74,0$	100°,	$t = 5,14$
0,202	4,30	0,389	6,59
0,405	7,48	0,778	11,25
0,607	9,84	1,167	14,39
0,810	11,83	1,749	17,18
1,012	13,39	2,335	19,60
1,215	14,52	2,918	20,27
1,620	16,56	3,891	21,77
2,024	18,05	4,864	22,42
2,429	19,11		

4. Trichloressigsäure.

65°,	$t = 112,8$
0,133	3,11
0,266	5,48
0,399	7,55
0,532	9,16
0,798	11,92
1,064	13,72
1,330	15,40
1,596	16,46
2,128	18,20

5. Dichloressigsäure.

65°,	$t = 433,7$
0,069	2,35
0,138	3,89
0,277	6,63
0,415	8,54
0,554	10,00
0,692	11,55
0,830	12,31
0,969	13,10
1,107	13,98
1,246	14,56

6. Monochloressigsäure.

65°,	$t = 4570$
0,105	4,17
0,315	7,26
0,630	10,57
0,945	12,86
1,260	14,65
1,576	15,76
1,891	17,16
2,521	18,80
3,151	21,12

7. Ameisensäure.

65°,	$t = 28950$	100°	$t = 2138$
0,099	4,46	0,056	2,78
0,199	6,40	0,112	4,19
0,298	7,86	0,225	6,64
0,447	9,48	0,337	8,26
0,597	10,89	0,674	11,62
0,796	12,13	1,070	13,35
1,194	14,33	1,347	14,96
1,990	16,93	2,021	17,45
		2,694	18,98

8. Milchsäure.

65°	$t = 29340$	100°	$t = 2128$
0,098	4,07	0,113	4,16
0,196	5,94	0,226	6,33
0,294	7,37	0,338	7,82
0,442	9,51	0,677	11,21
0,589	10,46	1,015	13,39
0,785	11,91	1,354	15,30
1,178	14,34		
1,963	17,43		

9. Schwefelsäure.

65°	$t = 1800$	100°	$t = 15,10$
0,083	2,60	0,213	5,55
0,167	4,75	0,426	8,80
0,333	7,69	0,709	11,63
0,500	9,67	1,064	13,46
0,667	11,13	1,418	14,15
0,833	12,44	2,128	15,73
1,000	13,30	2,836	16,90
1,167	14,02	4,256	18.20
1,333	14,59		

11. Oxalsäure.

65°	$t = 1516$	100°	$t = 118,6$
0,040	3,13	0,126	6,65
0,079	5,31	0,253	9,42
0,119	6,57	0,506	11,97
0,158	7,69	0,759	12,88
0,237	9,20	1,012	13,32

12. Weinsäure.

65°	$t = 13660$	100°	$t = 929$
0,105	4,96	0,129	5,49
0,211	6,97	0,259	7,97
0,316	8,45	0,517	10,51
0,422	9,43	0,775	12,21
0,632	11,37	1,550	15,35

65°	$t = 1516$	100°	$t = 118{,}6$
0,316	10,19	3,036	15,01
0,356	10,45	7,084	16,70
0,396	10,95	12,14	17,89
0,475	11,59		
0,950	13,11		
1,900	14,60		

65°	$t = 13660$	100°	$t = 929$
1,054	13,53	2,326	17,24
1,897	16,33	3,101	18,57
3,163	18,43	4,651	20,24

13. Aepfelsäure.

65°	$t = 35310$
0,041	3,14
0,082	4,45
0,163	6,36
0,245	7,53
0,408	9,32
0 816	12,32
1,223	14,22
1,631	15,46

14. Bernsteinsäure.

100°	t = 7976
0,060	3,04
0,186	5,73
0,361	8,14
0,542	10,05
0,903	12,72

15. Citronensäure.

65°	$t = 44810$	100°	t = 3088
0,032	3,49	0,078	5,29
0,064	4,82	0,175	7,28
0,129	6,26	0,272	8,85
0,193	7,65	0,466	10,30
0,321	9,14	0,933	13,06
0,581	11,15	1,399	14,57
0,964	13,15	1,865	15,49
1,607	15,41	3,264	18,26

16. Phosphorsäure.

100°	$t = 3880$
0,004	2,68
0,008	3,82
0,016	5,32
0,031	6,89
0,093	8,69
0,217	9,78
0,379	10,70
0,742	12,18
1,113	13,62
1,856	15,08

17. Arsensäure.

100°	$t = 4005$
0,090	8,06
0,180	9,24
0,360	10,43
0,720	12,01
1,079	13,52
1,798	14,93
2,877	16,42

Essigsäure und Bernsteinsäure bei 65° habe ich nicht in vorstehende Tabelle aufnehmen können, weil die Reaction zu langsam verlief; Bernsteinsäure bei 100° musste ich etwas extrapoliren, weil die für längere Zeit angesetzten Versuche mir durch einen Zufall verunglückt sind.

Die ausgezogene Curve der Tafel stellt den theoretischen Umsetzungsvorgang der Gleichung $\frac{y}{a-y} = Ct$ gemäss dar. Wie man sieht, verlaufen die Punktreihen 1 bis 3, der Salz-, Salpeter- und Bromwasserstoffsäure zugehörig, steiler als

die Normalcurve, indem sie bis zum gemeinsamen Kreuzungspunkt unterhalb, darüber hinaus oberhalb derselben liegen. Hierdurch wird angedeutet, dass im Laufe des Vorganges ein beschleunigendes Moment zur Wirkung gelangt. Dasselbe ist in der That durch die Gegenwart des neutralen Ammoniaksalzes gegeben, welches während der Reaction entsteht. Aus früheren Versuchen[1]) geht hervor, dass die einbasischen Säuren in gewissen Fällen bei Gegenwart ihrer Neutralsalze stärker wirken, als ohne dieselbe, und durch einige vorläufige Versuche habe ich mich überzeugt, dass gleiches bei der Umwandlung des Acetamids stattfindet. Zur numerischen Berechnung dieses Einflusses wären Specialuntersuchungen erforderlich, zu denen mir gegenwärtig die Zeit fehlt.

Die Punktreihe 4, der Trichloressigsäure gehörend, fällt mit der Normalcurve innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Dagegen geben die anderen einbasischen Säuren sämmtlich Punktreihen, die auf eine im Laufe des Vorgangs eintretende verzögernde Wirkung hinweisen, denn die ersten Hälften liegen oberhalb, die zweiten unterhalb der Normalcurve. Die Erklärung dieses Verhaltens bietet Schwierigkeiten, da von vornherein ein entgegengesetztes zu erwarten war. Bei der Entwicklung der Gleichung ist nämlich vorausgesetzt worden, dass die freie Säure in demselben Maasse durch Bildung ihres Ammoniaksalzes unwirksam gemacht wird, als die Zerlegung des Amids fortschreitet. Das gilt mit grosser Annäherung für die starken Säuren; für die schwachen dagegen, deren Ammoniaksalze durch die gleichzeitig freiwerdende Essigsäure merklich zerlegt werden, ist unzweifelhaft, dass gerade in den späteren Stadien der Reaction durch die Massenwirkung der Essigsäure mehr freie Säure vorhanden ist, als die Formel voraussetzt, und dass daher der Vorgang geschwinder verlaufen müsste. Das thatsächlich entgegengesetzte Verhalten kann daher rühren, dass das entstehende Neutralsalz eine Wirkung bei den in Rede stehenden Säuren ausübt, welche der bei den starken Säuren

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 209.

stattfindenden entgegengesetzt ist; diese Vermuthung, welche noch nicht experimentell geprüft ist, wird durch die Neigung der schwachen „einbasischen“ Säuren, saure Ammoniaksalze zu bilden, unterstützt. Andererseits ist es möglich, dass hier eine Tendenz zur Bildung des betreffenden Säureamids in Rechnung zu bringen ist; endlich kann das bei der Entwicklung der Gleichung angenommene Massenwirkungsgesetz unzutreffend sein. Hier harrt eine Fülle von Fragen der experimentellen Entscheidung.

Deutlich verschieden von den Curven der einbasischen Säuren verlaufen die der zweibasischen, namentlich in ihrem zweiten Theil. Während der erste Theil zuweilen (bei der Schwefelsäure) sich noch innerhalb des von einbasischen Säuren beherrschten Gebietes befindet, verläuft der zweite Theil gänzlich unterhalb desselben. Dies bedeutet, dass namentlich in der zweiten Hälfte der Reaction sich ein verzögernder Einfluss stark geltend macht. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass es sich hier um die Bindung der freien Säure durch das entstandene Ammoniaksalz handelt; das resultirende saure Salz wirkt dann natürlich viel weniger zersetzend auf das Amid, als die freie Säure, oder es wirkt vielmehr nur noch der durch Wasser aus dem sauren Salz abgespaltene Antheil der freien Säure.

Bei den dreibasischen Säuren machen sich verzögernde Einflüsse, die auf gleiche Ursachen zurückzuführen sind, in noch prägnanterer Weise geltend, wie namentlich aus den der Phosphor- und Arsensäure zukommenden Reihen 16 und 17 zu ersehen ist.

Der Einfluss der Temperatur auf den Charakter der Curven ist geringfügig, fast Null. Die mit dem Strich versehenen Punkte, die bei 100° bestimmt sind, ordnen sich fast ohne Abweichung zwischen die unbezeichneten, bei 65° gefundenen, nur bei den zwei- und dreibasischen Säuren zeigen sie eine Tendenz, im zweiten Theil der Curve unterhalb der unbezeichneten zu liegen, entsprechend der auch anderweitig beobachteten Thatsache, dass steigende Temperatur die Bildung der sauren Salze befördert.

Alle diese Ergebnisse, welche aus der graphischen Dar-

stellung folgern, lassen sich gleichfalls durch Rechnung gewinnen. Zu diesem Zweck eignet sich am besten die Tabelle XIX, wenn man die beobachteten Stickstoffmengen zur Bestimmung des Ausdrucks $\frac{y}{a-y}$, speciell $\frac{y}{26{,}60-y}$ benutzt. Derselbe erhält nämlich für $y = 13{,}30$ den Werth eins, welchen wir in dieser Tabelle auch für die entsprechende Zeit angenommen haben. Da nun der fragliche Ausdruck nach der oben (S. 24) entwickelten Gleichung der Zeit proportional sein soll, so wird im Fall der Vorgang der Theorie entspricht, der Ausdruck $\frac{y}{26{,}60-y}$ der Zeit numerisch gleich sein; die auftretenden Unterschiede geben dann den Sinn und die Grösse der vorhandenen Abweichungen an. Ich gebe die bezüglichen Rechnungen in der folgenden Tabelle XX wieder; unter t stehen die Zeiten, unter f die Functionswerthe $\frac{y}{26{,}60-y}$.

Tab. XX.

Salzsäure.				Salpetersäure.			
65°		100°		65°		100°	
t	f	t	f	t	f	t	f
0,208	0,198	0,402	0,334	0,200	0,189	0,374	0,324
0,417	0,391	0,803	0,764	0,400	0,391	0,748	0,714
0,625	0,611	1,205	1,226	0,599	0,576	1,122	1,132
0,833	0,824	1,807	1,918	0,798	0,785	1,683	1,780
1,041	1,042	2,410	2,664	0,997	0,990	2,244	2,417
1,250	1,267	3,012	3,304	1,197	1,217	2,805	3,118
1,667	1,729	4,016	4,478	1,596	1,647	3,740	4,000
2,082	2,191			1,995	2,142		
2,500	2,688			2,394	2,581		

Bromwasserstoffsäure.				Trichloressigsäure.		Dichloressigsäure.	
65°		100°		65°		65°	
t	f	t	f	t	f	t	f
0,202	0,193	0,389	0,329	0,133	0,132	0,069	0,097
0,405	0,391	0,778	0,732	0,266	0,260	0,138	0,171
0,607	0,587	1,167	1,179	0,399	0,397	0,277	0,332
0,810	0,801	1,749	1,825	0,532	0,525	0,415	0,478
1,012	1,013	2,335	2,800	0,798	0,811	0,554	0,601
1,215	1,202	2,918	3,201	1,064	1,065	0,692	0,768

65° t	65° f	100° t	100° f	65° t	65° f	65° t	65° f
1,620	1,649	3,891	4,510	1,330	1,375	0,830	0,862
2,024	2,112	4,864	5,366	1,596	1,623	0,969	0,971
2,429	2,553			2,128	2,169	1,107	1,108
						1,246	1,210

Monochloressigsäure.

65° t	65° f
0,105	0,186
0,315	0,376
0,630	0,659
0,945	0,936
1,260	1,227
1,576	1,455
1,891	1,819
2,521	2,411
3,151	3,853

Ameisensäure.

65° t	65° f	100° t	100° f
0,099	0,201	0,056	0,117
0,199	0,317	0,112	0,187
0,298	0,420	0,225	0,338
0,447	0,554	0,337	0,450
0,597	0,693	0,674	0,776
0,796	0,838	1,070	1,008
1,194	1,169	1,347	1,286
1,990	1,751	2,021	1,908
		2,694	2,492

Milchsäure.

65° t	65° f	100° t	100° f
0,098	0,181	0,113	0,185
0,136	0,288	0,226	0,312
0,294	0,383	0,338	0,417
0,442	0,556	0,677	0,728
0,589	0,648	1,015	1,013
0,785	0,810	1,354	1,354
1,178	1,170		
1,963	1,901		

Schwefelsäure.

65° t	65° f	100° t	100° f
0,083	0,108	0,213	0,264
0,167	0,217	0,426	0,494
0,333	0,406	0,709	0,777
0,500	0,511	1,064	1,017
0,667	0,719	1,418	1,137
0,838	0,879	2,128	1,448
1,000	1,000	2,836	1,743
1,167	1,114	4,256	2,168
1,333	1,215		

Oxalsäure.

65° t	65° f	100° t	100° f
0,040	0,133	0,126	0,334
0,079	0,250	0,253	0,548
0,119	0,328	0,506	0,818
0,158	0,406	0,759	0,939
0,237	0,529	1,012	1,003
0,316	0,621	3,036	1,296
0,356	0,690	7,084	1,687
0,396	0,700	12,140	2,055
0,475	0,772		
0,950	0,972		
1,900	1,217		

Weinsäure.

65° t	65° f	100° t	100° f
0,105	0,629	0,129	0,260
0,211	0,355	0,259	0,428
0,316	0,466	0,517	0,053
0,422	0,549	0,775	0,849
0,632	0,746	1,550	1,365
1,054	1,035	2,326	1,842
1,897	1,590	3,104	2,314
3,163	2,256	4,651	3,182

Aepfelsäure.

65°	
t	f
0,041	0,134
0,082	0,221
0,163	0,314
0,245	0,395
0,408	0,539
0,816	0,863
1,223	1,150
1,631	1,389

Bernsteinsäure.

100°	
t	f
0,060	0,129
0,186	0,275
0,361	0,441
0,542	0,604
0,903	0,916

Citronensäure.

65°		100°	
t	f	t	f
0,032	0,151	0,078	0,248
0,664	0,221	0,175	0,377
0,129	0,308	0,272	0,499
0,193	0,404	0,466	0,632
0,321	0,523	0,933	0,965
0,581	0,722	1,399	1,211
0,964	0,978	1,865	1,395
1,607	1,379	3,264	2,191

Phosphorsäure.

100°	
t	f
0,004	0,112
0,008	0,168
0,016	0,250
0,031	0,350
0,093	0,485
0,217	0,581
0,371	0,673
0,742	0,845
1,113	1,050
1,856	1,310

Arsensäure.

100°	
t	f
0,090	0,435
0,180	0,532
0,360	0,645
0,720	0,824
1,079	1,034
1,798	1,280
2,877	1,613

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle geben den numerischen Ausdruck für die oben aus der graphischen Darstellung gefolgerten Ergebnisse. Sie laden zu mancherlei Rechnungen ein; namentlich liegt der Versuch nahe, auf Grundlage der Guldberg-Waage'schen Theorie die Einführung der Nebenreactionen in den allgemeinen Ansatz zu bewerkstelligen und in den hierbei auftretenden neuen Constanten ein Mass für die Affinität der Bildung saurer Salze mehrbasischer Säuren zu suchen; ich verzichte indessen darauf, da zu einer erschöpfenden Discussion die experimentelle Grundlage mir noch bei weitem nicht ausgedehnt genug erscheint.

Durch die Verschiedenheit des Verlaufs der Umsetzung wird die Hauptaufgabe dieser Untersuchung, die Feststellung der Beziehungen zwischen den Reactionsgeschwindigkeiten und den Affinitätsgrössen, sehr erschwert. Setzt man die Geschwindigkeit umgekehrt proportional der

Zeit, welche zur Erreichung eines bestimmten Stadiums der Umsetzung erforderlich ist, so ist beim Vergleich der Säuren unter einander das Verhältniss der Geschwindigkeiten nicht constant, sondern abhängig vom gewählten Stadium. Am rationellsten wäre die Bestimmung der Geschwindigkeit für das erste differentielle Zeitintervall, da in demselben die Nebenreactionen sich noch nicht haben entwickeln können; um dies aber mit Erfolg ausführen zu können, müsste man über eine viel sicherere theoretische Grundlage und über weit reicheres Versuchsmaterial verfügen können, als gegenwärtig vorhanden ist. Ich habe mich begnügt, zum Vergleich die bereits oben gegebenen Zahlen heranzuziehen, welche die Zeiten der halbvollendeten Umsetzung des Acetamids angeben; sie sind in sofern vergleichbarer mit den durch Gleichgewichtsbeobachtungen gefundenen Affinitätswerthen, als auch letztere von den Einflüssen ganz analoger Nebenreactionen noch nicht haben befreit werden können.

Dividirt man die jeder Säure zukommende Zeit in die, welche der Salzsäure gehört, so erhält man die relativen Geschwindigkeiten der Umsetzung, bezogen auf Salzsäure = 1.

Tab. XXI. Relative Geschwindigkeiten.

	65°		100°	
Salzsäure	1,0000	100	1,0000	100
Salpetersäure	0,9588	98	0,9327	97
Bromwasserstoffsäure	0,9748	98	0,9690	98
Trichloressigsäure	0,6393	80	—	—
Dichloressigsäure	0,1663	40,8	—	—
Monochloressigsäure	0,01687	13,0	—	—
Ameisensäure	0,002663	5,16	0,002330	4,83
Milchsäure	0,002628	5,13	0,002340	4,85
Essigsäure	0,0005466	2,34	—	—
Schwefelsäure	0,4283	65,4	0,3532	59,4
Oxalsäure	0,05086	22,6	0,04199	20,5
Weinsäure	0,005644	7,51	0,005360	7,32
Aepfelsäure	0,002184	4,67	—	—
Bernsteinsäure	0,000650	2,55	0,0006244	2,50
Citronensäure	0,001608	4,01	0,001612	4,01
Phosphorsäure	—	—	0,001284	3,58
Arsensäure	—	—	0,001244	3,53

Die Zahlen für Essigsäure und Bernsteinsäure bei 65° habe ich, da die Umsetzung innerhalb 50 Tagen noch nicht bis zur Hälfte vorgeschritten war, durch den Vergleich der Zeiten beim Umsatz mit Salzsäure bis zu dem von diesen Säuren erreichten Grade berechnen müssen.

Die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Affinitätsgrösse lässt sich auf Grundlage der Guldberg-Waage'schen Theorie folgendermaassen darstellen.

Wenn irgend eine Reaction zwischen zwei Stoffen stattfindet, so wird die Geschwindigkeit derselben gegeben sein durch

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot \mu \cdot \nu,$$

wo x die umgesetzte Menge, μ und ν die im Laufe des Processes sich vermindernden Mengen der Ausgangsstoffe bedeuten; alle Stoffe seien auf äquivalente Einheiten bezogen. Der Coëfficient k drückt die Geschwindigkeit des Vorganges für $\mu = \nu = 1$ aus. Es mögen nun durch den Vorgang zwei neue Stoffe entstehen, die auf einander eine solche Wirkung ausüben, dass die ursprünglichen Substanzen das Resultat derselben sind. Alsdann werden diese Vorgänge zu einem chemischen Gleichgewicht führen. Für die Rückbildung haben wir in analoger Weise zu setzen

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = k' \cdot \mu' \cdot \nu',$$

wo die gestrichelten Buchstaben die entsprechende Bedeutung für die inverse Reaction haben. Für das chemische Gleichgewicht gilt alsdann die Bedingung $\frac{\partial x}{d t} = \frac{\partial x'}{d t}$ oder

$$k \cdot m \cdot n = k' \cdot m' \cdot n'$$

wo m, n, m', n' die dem Gleichgewicht entsprechenden bestimmten Werthe von μ, ν, μ', ν' sind.

Für den Fall, dass das chemische Gleichgewicht durch die Concurrenz zweier Säuren um eine Basis bedingt ist, habe ich früher[1]) gezeigt, dass die „Affinitätscoëfficienten" k und k' sich auflösen lassen in Factoren, welche von der

---

[1]) Dies. Journ. [2] 16, 422 (1877).

Natur der Säuren und der Basen allein abhängig sind. Der Affinitätscoëfficient, welcher der Zersetzung eines Salzes durch eine Säure entspricht, ist von der Form $k = c \cdot \frac{\alpha \cdot \beta}{\alpha' \cdot \beta}$, wo α und α' von der Säure, β von der Basis abhängt und c eine Constante ist. Der Coëfficient der inversen Reaction erhält die Form $k' = c \cdot \frac{\alpha' \cdot \beta}{\alpha \cdot \beta}$ und das Verhältniss $\frac{k}{k'}$, welches gleichzeitig das Verhältniss der Geschwindigkeiten darstellt, mit welcher die Wirkung der beiden Säuren auf dieselbe Basis erfolgt, hat den Werth

$$\frac{k}{k'} = \frac{\alpha^2}{\alpha'^2}.$$

Ich habe a. a. O. die Gründe auseinandergesetzt, welche mir wahrscheinlich gemacht haben, dass die Grössen α und α' nur von der Natur der Säure abhängen und das Mass ihrer Affinität zu den Basen ausdrücken. Diese charakteristischen Zahlen nenne ich die Affinitätsgrössen oder kurz Affinitäten der Säuren; durch dieselben wird die Intensität jeder Wirkung, welche eine Säure als solche ausübt, bestimmt. Das obige Resultat lässt sich somit formuliren: die Affinitätsgrössen verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeiten der durch sie verursachten Reactionen.

Die Umwandlung des Acetamids ist nun eine durch die Säuren als solche bedingte Reaction. In der obigen Tabelle habe ich zu den Werthen der relativen Geschwindigkeiten die Quadratwurzeln derselben gesetzt, welche somit den Affinitätsgrössen der betreffenden Säuren proportional sein sollen. Durch eine Reihe von früher [1]) publicirten Affinitätsmessungen, welche nach der Gleichgewichtsmethode angestellt worden sind, bin ich in der Lage, den Vergleich der nach der statischen und der dynamischen Methode gewonnenen Affinitätsgrössen bis zu einem gewissen Grade durchzuführen. Zwar sind die Zahlen nicht absolut vergleichbar, da sie bei verschiedenen Temperaturen gefunden

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 362.

sind und auch nicht vom Einfluss der je nach der Methode verschiedenen Nebenreactionen befreit sind, indessen wird sich doch entscheiden lassen, ob die vermuthete Beziehung existirt oder nicht.

Tab. XXII. Relative Affinitäten.

	a.	b.	c.
Salzsäure	100	100	98
Salpetersäure	98	97	100
Bromwasserstoffsäure	98	98	95
Trichloressigsäure	80	—	80
Dichloressigsäure	40,8	—	33
Monochloressigsäure	13,0	—	7,0
Ameisensäure	5,16	4,83	3,9
Milchsäure	5,13	4,85	3,3
Essigsäure	—	2,34	1,23
Schwefelsäure	65,4	59,4	66,7
Oxalsäure	22,6	20,5	—
Weinsäure	7,51	7,32	5,2
Aepfelsäure	4,67	—	2,82
Bernsteinsäure	2,55	2,50	1,45
Citronensäure	4,01	4,01	—
Phosphorsäure	—	3,58	—
Arsensäure	—	3,53	—

Die relativen Affinitäten der Spalte *a* sind aus den Geschwindigkeiten bei 65°, die der Spalte *b* aus denen bei 100°, die der Spalte *c* endlich aus Gleichgewichtsbestimmungen bei 20° mittelst der volumchemischen Methode erschlossen. Die enge Beziehung der drei Zahlenreihen ist unzweifelhaft; ihre Grössenordnung ist völlig dieselbe und die vorhandenen Abweichungen lassen sich erklären, resp. voraussehen. Ich habe schon oben darauf hingewiesen, dass bei den schwächeren Säuren die freie Essigsäure einen Theil des Ammoniaksalzes zerlegt und dass daher eine verhältnissmässige Beschleunigung des Vorgangs eintritt; eine zweite Beschleunigung wird durch die Essigsäure selbst bewirkt, welche sich dem Acetamid gegenüber keineswegs indifferent verhält, sondern dessen Umsetzung gleichfalls bewirkt, wie aus Tab. IX zu ersehen ist. Der Einwand, als rühre diese Wirkung nur vom Wasser her, ist nicht stichhaltig, denn die Wirkung des

Wassers ist eine viel langsamere. Ich kann über die letztere keine genauen Zahlen bringen, da sie durch geringe Verunreinigungen, welche sich bei der erforderlichen langen Digestionsdauer aus dem Glase auflösen, wesentlich beeinflusst wird, jedenfalls überschreitet sie aber nicht 0,8 bis 0,9 Mgrm. Stickstoff in 50 Tagen, während Essigsäure das Zehnfache liefert. Hier scheint die oben gegebene Erklärung der prädisponirenden Wahlverwandtschaften zu versagen; wie soll eine Reaction durch einen prädisponirenden Stoff befördert werden, der identisch ist mit einem der Umbildungsprodukte? Die Erklärung liegt in der Massenwirkung; zwei Molekeln Essigsäure binden ein Molekel Ammoniak energischer, als eines allein.

Es ist somit möglich, sich von den vorhandenen Differenzen Rechenschaft zu geben [1]) und die Annahme der durch die Molekulartheorie geforderten Beziehung zwischen Reactionsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse wird durch die durchgreifende Analogie der bezüglichen Zahlen mächtig unterstützt. Dies Resultat ist folgenreich auch nach anderer Richtung, denn es bestätigt die Voraussetzung, die bei der theoretischen Ableitung gemacht wurde, nämlich dass die Wirkung der Säuren durch specifische Affinitätscoefficienten bestimmt wird. In einer noch nicht zur Veröffentlichung reifen Arbeit haben sich dieselben Constanten für die Einwirkung der Säuren auf Calciumoxalat ergeben und auch für ganz andere Wirkungen scheinen sie bestimmend zu sein.

Ich schliesse diese Arbeit mit dem lebhaften Bewusstsein, wie wenig Fragen durch dieselbe erledigt und wie viele aufgeworfen sind. Ich nehme deshalb Gelegenheit, der naheliegenden Auffassung meiner in diesem Journal veröffentlichten vorläufigen Mittheilung, als beabsichtige ich mir dies Versuchsgebiet zu „reserviren“, entgegenzutreten. Niemand kann lebhafter als ich von der Nothwendigkeit möglichst vielseitiger Förderung der Affinitätslehre durchdrungen sein und freudiger Mitarbeiter auf diesem Gebiete willkommen

[1]) Die auffällig grosse Zahl für Monochloressigsäure rührt von einer beginnenden Zerlegung in Glycolsäure und Salzsäure her.

heissen. Gelten doch für diese grösste und allgemeinste Aufgabe der Chemie ganz besonders die Worte, in denen die Summe alles Forschens von berufener Seite gezogen wird: „Wir tasten ewig an Problemen".

Riga, December 1882.

Ueber phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure;

von

W. Hentschel.

Wie bei der Addition von Natriumäthylat und Kohlensäure äthylkohlensaures Natrium entsteht, so sollte man aus Kohlensäure und Phenolnatrium phenylkohlensaures Natrium erwarten: an Stelle dessen erhält man das Natronsalz der Salicylsäure. Es erhebt sich desshalb die Frage, ob nicht das phenylkohlensaure Natrium bei der erwähnten Synthese doch eine gewisse Rolle spiele. Dieser Gedanke tritt um so näher, wenn man erwägt, dass Kolbe schon 1860 aus Natrium, Phenol und Kohlensäure neben Salicylsäure phenylkohlensaures Natrium erhalten hat. In jener Arbeit war von demselben auch bereits eine Parallele gezogen zwischen Phenylkohlensäure und Oxybenzoësäure einerseits und Aethylkohlensäure und Oxypropionsäure andererseits.

Es gelingt in der That, dem quantitativen Verlauf des Processes der Darstellung von Salicylsäure unter der Annahme der primären Bildung von phenylkohlensaurem Natron in folgenden zwei Gleichungen Ausdruck zu geben:

$$1.\quad CO_2 + C_6H_5ONa = CO\left\langle\begin{matrix}OC_6H_5\\ ONa\end{matrix}\right. .$$

$$2.\quad CO\left\langle\begin{matrix}OC_6H_5\\ ONa\end{matrix}\right. + C_6H_5ONa = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\ CO\,ONa\end{matrix}\right. + C_6H_5OH.$$

Dass Kolbe schon 1860 dieser Annahme nahe stand, beweist auch dessen Hinweis auf die ganz ähnlichen Beziehungen zwischen Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure und auf die Bildung der letzteren bei dem Aetherprozess.

Alle diese Beziehungen gewinnen einige Wahrscheinlichkeit durch die Baumann'sche Synthese der Phenylschwefelsäure und deren Ueberführung in die isomere Phenolsulfonsäure. — Baumann hat auch seinerseits nicht versäumt, auf die Analogie dieses Processes mit dem Salicylsäureprocess hinzuweisen und den letzteren ähnlich wie oben auszulegen.

Wirklich haben die Kolbe'sche Synthese der Salicylsäure und die Baumann'sche Synthese der Phenolsulfonsäure viel Gemeinschaftliches: bei der Synthese der Phenolsulfonsäure wirkt in der Pyroschwefelsäure das Schwefelsäureanhydrid auf Phenolnatrium; der Unterschied zwischen beiden Reactionen besteht nur darin, dass das phenylschwefelsaure Salz sich leicht isoliren lässt, während das phenylkohlensaure Natron bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol und Natrium nur als Nebenproduct, bei dem neueren Verfahren der Salicylsäuredarstellung aber gar nicht mehr auftritt. Den weiteren Verlauf des Kolbe'schen Verfahrens zur Darstellung der Salicylsäure interpretirt Baumann[1]) wenig glücklich in folgender Weise, wobei der Kürze halber nur die von Baumann gegebenen Formeln angezogen sein mögen:

$$1)\quad C_6H_5ONa + CO_2 = CO{<}{}^{OC_6H_5}_{ONa}.$$

$$2)\quad CO{<}{}^{OC_6H_5}_{ONa} = C_6H_4{<}{}^{OH}_{CO\,ONa}.$$

$$3)\quad C_6H_4{<}{}^{OH}_{CO\,ONa} + NaOH = C_6H_4{<}{}^{ONa}_{CO\,ONa} + H_2O.$$

$$4)\quad CO{<}{}^{OC_6H_5}_{ONa} + H_2O = C_6H_5OH + NaHCO_3.$$

Jedenfalls laufen die hier formulirten Annahmen von dem Eintreten von Natronhydrat in die Reaction, sowie von der Bildung sauren kohlensauren Natrons auf Willkürlichkeiten hinaus.

Die Voraussetzung Baumann's von der primären Bildung des phenylkohlensauren Natrons beim Einwirken von Kohlensäure auf Phenolnatrium erfuhr desshalb wenig Berücksich-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1907.

tigung, um so weniger als auch Baumann's Bemühungen, das fragliche Zwischenprodukt darzustellen, durchaus erfolglos blieben. Auch die 1860 von Kolbe beobachtete Bildung desselben schien in Vergessenheit gerathen zu sein und ist auch Baumann entgangen.

Mir ist die Darstellung des erwähnten Körpers in einfachster Weise durch Einleiten von trockener Kohlensäure in eine absolut alkoholische Lösung von Phenolnatrium gelungen; die Lösung des Phenolnatriums erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und getrocknet, mit Phenolnatrium erhitzt, Salicylsäure giebt; und wenn eine Elementarverbrennung des Körpers es auch wahrscheinlich macht, dass in demselben eine Verbindung von gleichen Molecülen phenyl- und aethylkohlensaurem Natron vorliegt, so genügte mir fürs Erste der erwähnte Uebergang in Salicylsäure; in dem alkoholischen Filtrat liess sich ausserdem freies Phenol nachweisen, wodurch die Annahme von der Bildung jener Doppelverbindung eine weitere Stütze erhält.

Dass die Kolbe'sche Synthese der Salicylsäure in der That in dem oben angeführten Sinne verläuft[1]), konnte noch durch Ueberführung phenylirter Kohlensäureäther in Salicylsäure erhärtet worden. — Es sei hier zunächst einiges über die Bildung dieser Aether eingeschaltet:

Durch Erhitzen von Phenol mit Chlorkohlenoxyd im Rohr erhielt Kempf[2]) kohlensauren Phenyläther. Dieselbe Verbindung habe ich in grossem Massstabe durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässerige Lösung von Phenolnatrium dargestellt[3]); die Lösung erwärmt sich beim Einleiten des Gases und scheidet beim Erkalten Krystallmassen aus. Der Aether ist nicht ganz rein; zur Reinigung von etwas mitausgefälltem Phenol wird derselbe mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Wasser ausgelaugt und

---

1) Ich kann dem nicht beipflichten. H. K.

2) Dies. Journ. [2] 1, 404.

3) Herr Richter hat vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium kohlensaures Phenyl durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in ein Gemisch von Phenol und Aluminiumchlorid dargestellt; der Schmelzpunkt des Aethers liegt nach Richter bei 88° (nicht bei 78°). E. v. M.

in einer Porzellanschale geschmolzen; das von dem heissen Wasser sich absondernde Oel erstarrt beim Erkalten und kann leicht so von Wasser befreit werden. Der Aether destillirt bei 301°—302° als wasserklare Flüssigkeit, welche in der Vorlage alsbald zu einem schneeweissen Krystallkuchen erstarrt; eine Elementaranalyse bestätigte seine Reinheit.

Es lassen sich nach dieser Methode zweifellos noch eine Reihe von Kohlensäureäthern darstellen; ich habe auch schon die o-Nitrophenylverbindung in derselben glatten Weise erhalten; dieselbe krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden rhombischen Tafeln. — Mit der weiteren Darstellung und Untersuchung solcher substituirter Phenyläther bin ich beschäftigt.

Auch der phenylätherkohlensaure Aethyläther Fatianow's[1]) kann in Salicylsäure übergeführt werden; derselbe wird bekanntlich durch Einwirkung von chlorameisensaurem Aethyläther auf Kaliumphenylat erhalten; ich habe in derselben Weise eine ganze Reihe substituirter Phenylkohlensäureäthyläther dargestellt, so einen Para-Chlorphenyl-, einen dreifach bromirten, einen Ortho-Nitrophenylkohlensäureäther, endlich ist in hiesigem Laboratorium die correspondirende Thymotinverbindung dargestellt worden; über diese und deren Umlagerung in Thymotinsäure werden demnächst von anderer Seite Veröffentlichungen folgen.

Der Gedanke, dass diese Aether zur Darstellung von Oxybenzoësäuren dienen könnten, lag um so näher, als schon vor längerer Zeit aus Phenol, Chlorameisensäureäther und Natrium Salicylsäureäther erhalten worden war;[2]) die von den genannten Forschern nicht näher interpretirte Synthese lief offenbar auf folgende Reactionen hinaus:

$$1)\ C_6H_5OH + Na = C_6H_5ONa + H,$$

$$2)\ C_6H_5ONa + C_2H_5OCOCl = CO.OC_6H_5.OC_2H_5 + NaCl,$$

$$3)\ CO.OC_6H_5.OC_2H_5 = C_6H_4.OH.COOC_2H_5,$$

d. h. es bildet sich zwischenlaufend phenylkohlensaurer Aethyläther, welcher sich intermolecular in Salicylsäureäther umlagert.

---

[1]) Fatianow, Jahresber. d. Chem. 1864, S. 477.

[2]) Wilm u. Wischin, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 16.

Ueberführung von phenylkohlensaurem Aethyläther in Salicylsäure.

Dieselbe bietet nach dem Vorstehenden nichts Ueberraschendes; erhitzt man phenylkohlensauren Aethyläther mit Phenolnatrium in äquivalenten Mengenverhältniss, so setzen sich die Körper in folgendem Sinne um:

$$CO\left\langle\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + C_6H_5ONa = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\C\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O.$$

Bringt man den Aether mit staubtrocknem Phenolnatrium in eine Retorte und erwärmt im Oelbad auf 200°, wobei durch einen constanten Wasserstoffstrom einerseits Schutz vor Verbrennung, andererseits ein möglichst vollkommenes Uebertreiben des Phenetols zu erzielen ist, so erhält man neben einem klaren Destillat von chemisch reinem Phenetol einen rückständigen Kuchen von neutralem salicylsauren Natron; das letztere wird von Wasser leicht aufgenommen, und die Lösung erstarrt auf Zusatz von Salzsäure zu einem Krystallbrei schwach gefärbter Salicylsäure. — Das Ueberraschende ist, dass sich hierbei keine äthylirte Salicylsäure bildet, was indess vielleicht in der Unbeständigkeit der alkylirten Oxybenzoësäuren seine Erklärung findet; es wäre zu versuchen, ob Aethylsalicylsäure beim Destilliren mit Phenol — Phenetol giebt, es wäre dann jener Austritt des Aethyls aus dem Salicylsäuremolecül als ein secundärer Vorgang aufzufassen.

Durch diese Umsetzung erscheint mir die Annahme, dass Kohlensäure auf Phenolnatrium in erster Linie ätherificirend wirke, und dass das so entstandene phenylkohlensaure Natron erst mit einem zweiten Molecül Phenolnatrium Salicylsäure bilde, durchschlagend erwiesen. Wenn demnach in dem Kolbe'schen Salicylsäureprocess, wie in der angeführten Umlagerung des Kohlensäureäthers in Salicylsäure, ein Molecül Phenolnatrium blos durch sein Natrium zur Geltung kommt, so entsteht die Frage, ob die Ueberführung der phenylkohlensaure Salze und Aether in Salicylsäure nicht auch auf anderem Wege zu bewerkstelligen sei; wie etwa durch Ueberwärmen (nach Baumann's Vorgang).

Hierauf bezügliche Versuche sind nicht angestellt worden. Dagegen wurde durch Digeriren von phenylkohlensaurem Aethyl mit Natrium zwar eine äusserst lebhafte Einwirkung beobachtet, aber keine Salicylsäure erhalten; dasselbe negative Resultat trat mir beim Digeriren des Diphenylcarbonats mit Natrium oder alkoholischer Natriumlösung entgegen; der letztere Aether lieferte sogar beim Destilliren mit trocknem Phenolnatrium keine Salicylsäure; vielmehr treten bei allen diesen Versuchen Phenol oder Phenetol oder auch ein Gemenge von beiden auf. Ich gedenke die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Die Ueberführung des Diphenylcarbonats in Salicylsäure

gelingt aber in glattester Weise durch Destilliren des Carbonats mit trocknem Natriumäthylat im Wasserstoffstrome; die Umsetzung erfolgt quantitativ nach folgender Gleichung:

$$CO\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + C_2H_5ONa = C_6H_4\begin{cases}OH\\C\overset{O}{\underset{ONa}{}}\end{cases} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Das bei 78° schmelzende Carbonat löst das Natriumäthylat auf und giebt beim Erhitzen ein Destillat von chemisch reinem Phenetol, der Rückstand ist neutrales salicylsaures Natron, welches bei umsichtiger Leitung des Prozesses auf Zusatz von Salzsäure gänzlich ungefärbte Salicylsäure ausscheidet.

Beim Destilliren mit geschmolzenem Natronhydrat zerfällt das Diphenylcarbonat in salicylsaures Natrium und Phenol, die etwa bei 150° eintretende Reaction ist so heftig, dass selbst ein Theil des über 300° siedenden Carbonats mit übergerissen wird. Diese Prozesse verlaufen so glatt, dass eine technische Verwerthung derselben in Anbetracht der leichten Darstellbarkeit des Diphenylcarbonats nicht ausgeschlossen erscheint.

Es entsteht endlich die Frage, ob die angeführten Umlagerungen nicht auch die Synthese der substituirten Oxybenzoësäuren im Allgemeinen, wie die der mehrfach hydroxylirten Benzoësäuren und deren Derivate ermöglichen. Ich

beschäftige mich auch in dieser Richtung und führe nur noch an, dass mir bisher die Darstellung von Metaoxybenzoësäure aus Tribromphenylkohlensäureäther nicht gelang.

Organisch-chemisches Laboratorium des Kgl. Polytechnikums.

Dresden, im December 1882.

Chemische Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien;

von

Theodor Poleck.

Die Kronenquelle in Salzbrunn gehört zu dem Complex von Mineralquellen, welche im Salzbrunner Thale zwischen Waldenburg und Freiburg, am Rande des Niederschlesischen Kohlenbeckens, innerhalb eines ziemlich engen Kreises und in nicht weiter Entfernung von einander entspringen. Von diesen Quellen sind der Ober- und Mühlbrunnen schon seit sehr langer Zeit für Heilzwecke im Gebrauch und sie sind es, welche den Ruf von Salzbrunn begründet haben.

Die Kronenquelle, welche sich in dem Corridor des Gasthofes zur Krone, gegenwärtig im Besitz des Herrn Ad. Scheumann befindet, ist nach den mir gemachten Mittheilungen zwar schon seit 1818 bekannt, ihr Wasser wurde aber nicht zu Heilzwecken benutzt. Erst im Jahre 1879 wurde ihre Zusammensetzung durch eine vorläufige Analyse des in Flaschen übersandten Wassers von Dr. Ziureck in Berlin festgestellt.

Die Quelle wurde nun aufs Neue gefasst, durch zweckmässige Bauten wurden seitliche heterogene Wasserzuflüsse abgesperrt und nachdem dies erreicht war, eine erneute umfassende Analyse in Aussicht genommen, und die Ausführung derselben in meine Hand gelegt.

Die Kronenquelle entspringt in einem 75 Cm. weiten und 3,3 Meter tiefen Brunnenschacht aus grobkörnigem Kohlensandstein, wie dies aus einigen herausgeschlagenen Stücken aus dem Boden des Schachtes hervorgeht. Durch ein in Höhe von 92 Cm. über der Schachtsohle angebrachtes Abflussrohr wird der Stand des Wassers regulirt. Die Mächtigkeit der Quelle wird auf 500 Liter in der Stunde veranschlagt.

Am 6. October 1880 entnahm ich persönlich an Ort und Stelle das Wasser der Mineralquelle zur Analyse und

verband damit die nöthigen Vorarbeiten und Beobachtungen an der Quelle. Zu diesem Zweck war der Brunnen leer gepumpt worden, er füllte sich während meiner Anwesenheit mit dem Wasser. Die Kohlensäure-Entwickelung war mässig, eine Kerze brannte noch unmittelbar über dem Wasserspiegel.

Das Wasser ist völlig klar, farb- und geruchlos, namentlich, auch beim Schütteln in halbgefüllter Flasche, frei von Geruch nach Schwefelwasserstoff und von sehr reinem, angenehm prickelnden und seiner Zusammensetzung entsprechenden, schwach alkalischsalzigen, nur wenig eisenhaften Geschmack. Diesen letzteren büsst es beim Aufbewahren ein, da sich die geringe Menge Eisencarbonat als Eisenhydroxyd am Boden der Flasche absetzt. Im Uebrigen hält es sich vortrefflich. Wasser, welches im December 1880 geschöpft worden war, war im April 1882 vollkommen klar, farb- und geruchlos und von demselben angenehmen Geschmack, wie frisch geschöpftes Wasser.

Blaues Lackmuspapier wurde von dem Wasser schwach geröthet, nach dem Erhitzen geröthetes Lackmuspapier stark gebläut.

Die Temperatur des Wassers war 10,5° bei einer Lufttemperatur von 17,3°.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde unter Einhaltung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln zu 1,00216 gefunden.

Das Wasser für die quantitative Analyse wurde in meiner Gegenwart in Flaschen mit Glasstopfen und Glasballons gefüllt. Die Analyse sowohl, wie das Eindampfen grösserer Quantitäten des Wassers wurde in dem, unter meiner Leitung stehenden Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau ausgeführt und die Bestimmung der Kohlensäure an der Quelle nach der Methode von Fresenius vorbereitet, wie überhaupt die von diesem Chemiker vorgeschlagenen bewährten Methoden im Allgemeinen eingehalten wurden. Einige Bestimmungen, darunter die Bestimmung des Lithiums, wurden später wiederholt controlirt.

Durch die Analyse des Wassers wurden in wägbarer Menge nachgewiesen: Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Magnesium, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure; in nicht wägbarer Menge: Brom, Jod, Borsäure, Baryum und Nickel. Es konnten nicht nachgewiesen werden: Arsen, Titansäure, schwere Metalle, Ammoniak und Salpetersäure. Organische Substanzen waren nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Da ich in einem besonderen, im Verlag von Maruschke und Berendt in Breslau 1882 erschienenen Schriftchen die Originalzahlen und die Berechnung der Analyse mitgetheilt habe, so kann ich mich hier auf die Mittheilung der Resultate beschränken.

Aus den analytischen Daten berechnet sich nachstehende Zusammensetzung der Kronenquelle. Sie wird controlirt durch die Verwandlung sämmtlicher Chlormetalle und Carbonate in Sulfate, wie aus der Nebeneinanderstellung der betreffenden Resultate hervorgeht, in welcher die Carbonate als Monocarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet sind.

Die Kronenquelle enthält in 1000 Grm. Wasser:

Chlornatrium	0,05899 Grm.	berechn. als	Sulfat	0,07160 Grm.
Kalium-Sulfat	0,04086 „	„ „	„	0,04086 „
Natrium-Sulfat	0,18010 „	„ „	„	0,18010 „
Natrium-Carbonat	0,55060 „	„ „	„	0,73763 „
Lithium- „	0,00620 „	„ „	„	0,00922 „
Calcium- „	0,43990 „	„ „	„	0,69826 „
Magnesium- „	0,23288 „	„ „	„	0,33268 „
Strontium- „	0,00198 „	„ „	„	0,00246 „
Mangan- „	0,00118 „	„ „	„	0,00155 „
Thonerde	0,00047 „	„ „	„	0,00156 „
Eisen-Carbonat	0,00595 „	„ „	Eisenoxyd	0,00370 „
Aluminium-Phosphat	0,00036 „	„ „	solches	0,00036 „
Kieselsäure	0,03460 „	„ „	solche	0,03460 „
Summe	1,55407 Grm.			2,01458 Grm.
Abdampf-Rückstand bei 180° getrocknet	1,56300 „		Sulfate direct gefunden	2,01500 „

Unter Berechnung der Carbonate als Bicarbonate ($HNaCO_3$) und sämmtlicher Salze ohne Krystallwasser ergiebt sich daher nachstehende Zusammensetzung der Kronenquelle in 1000 Grm. Wasser:

Chlornatrium	0,05899 Grm.
Natrium-Sulfat	0,18010 „
Kalium-Sulfat	0,04085 „
Natrium-Bicarbonat	0,87264 „
Lithium- „	0,01140 „
Calcium- „	0,71264 „
Magnesium- „	0,40477 „
Strontium- „	0,00280 „
Mangan- „	0,00181 „
Eisen- „	0,00913 „
Aluminium-Phosphat	0,00036 „
Thonerde	0,00047 „
Kieselsäure	0,03460 „
Summe aller Bestandtheile	2,33057 Grm.

In unwägbarer Menge sind vorhanden: Brom, Jod, Borsäure, Baryum, Nickel.

Die freie Kohlensäure beträgt in 1000 Ccm. Wasser 849,4 Ccm. bei 10,5° und 740 Mm. des mittleren Barometerstandes in Salzbrunn während des Sommers.

Die Zahlen der vorstehenden Analyse werden an die Stelle derjenigen zu setzen sein, welche Fresenius in seiner Schrift[1]) und auf Seite 310 des 25. Bandes dieser Zeitschrift zur Vergleichung mit der Zusammensetzung des von ihm analysirten Oberbrunnens zu Salzbrunn benutzt hat. Sie gehören der oben erwähnten vorläufigen Analyse der Kronenquelle durch Dr. Ziureck an, in welcher der Lithiongehalt der Quelle quantitativ nicht bestimmt worden war. Fresenius hatte von der gegenwärtigen Analyse der Kronenquelle keine Kenntniss erhalten, obwohl deren Hauptresultate bereits in der von Prof. Dr. Scheidlen verfassten Schrift „Die Kronenquelle zu Obersalzbrunn in ihrer Bedeutung als Natron-Lithionquelle, 1881“ veröffentlicht worden waren.

Die chemische Zusammensetzung der Kronenquelle stellt sie in die Reihe der alkalisch-salinischen Säuerlinge, und ihr verhältnissmässig nicht unbedeutender Gehalt an doppeltkohlensaurem Lithium neben Natron in jene der stärkeren Natron-Lithiumquellen.

Der reine Geschmack ihres Wassers, der geringe Eisengehalt, sowie der Umstand, dass sie nur eine Spur organischer Substanzen und keine Zersetzungsprodukte derselben enthält, ist ein Vorzug, welcher auch die Haltbarkeit ihres Wassers bedingt. Wasser, welches fast $1^1/_2$ Jahr in meinem Keller gelagert hatte, war völlig farb- und geruchlos geblieben und hatte sich den reinen, der Kronenquelle eigenthümlichen Geschmack bewahrt. Von seinen Bestandtheilen hatte es nur den geringen Gehalt an Eisen-Bicarbonat durch Oxydation zu Eisenhydroxyd eingebüsst, im Uebrigen war es völlig unverändert geblieben.

Laboratorium des Professor Poleck in Breslau.

---

[1]) Fresenius, Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien. Wiesbaden. C. W. Kreidel's Verlag. 1882. S. 20—23.

Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen;

von

Dr. G. von Knorre.

Mit dem Studium des Wolframs und seiner Verbindungen haben sich viele namhafte Forscher beschäftigt und werthvolle Arbeiten darüber geliefert; wenn aber dennoch die Untersuchung der Wolframverbindungen noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, und noch viele Punkte der Aufklärung bedürfen, so liegt dieser Umstand hauptsächlich an der grossen Mannigfaltigkeit und der oft recht complicirten Zusammensetzung der Verbindungen. Es schien mir daher nicht überflüssig, wenn ich versuchte, die Kenntniss der Wolframverbindungen durch das Studium mehrerer derselben noch zu erweitern strebte.

Zunächst untersuchte ich einige Verbindungen, welche in das interessante Gebiet der Wolframbronzen, der Reductionsprodukte der sauren wolframsauren Salze gehören.

Wöhler[1]) stellte zuerst durch Reduction von glühendem saurem Natriumwolframiat mit Wasserstoff einen goldgelben krystallisirten Körper dar, welchem er die Formel $Na_2O + 2WO_2$ beilegte. Malaguti[2]) nahm darauf seinen Analysen zufolge für jene Verbindung die Zusammensetzung $Na_2WO_4 + W_2O_5 = Na_2W_3O_9$ an, welche seitdem auch allgemein anerkannt wurde.

Scheibler[3]) stellte später durch Elektrolyse von geschmolzenem sauren Natriumwolframiat eine blaue Bronze dar, für welche er die Formel $Na_2WO_4 + 2W_2O_5$ aufstellte. Eine Kaliumwolframbronze hat zuerst Laurent[4]) durch Reduction von saurem Kaliumwolframiat mit Wasserstoff

---

[1]) Pogg. Ann. 2, 350.
[2]) Ann. Chim. Phys. [2] 60, 271.
[3]) Dies. Journ. 83, 321.
[4]) Ann. Chim. Phys. [2] 67, 219.

erhalten; diese Verbindung krystallisirt in schönen indigovioletten Nadeln. Man hielt diese Bronze allgemein für analog mit der Natriumverbindung $Na_3W_3O_9$ zusammengesetzt und gab ihr deshalb die Formel $K_2W_3O_9$; eine Analyse ist aber nie gemacht worden.

Zettnow[1]) beschreibt ausserdem eine Kaliumbronze von der Formel $K_2WO_4 + 4WO_2$, deren Existenz jedoch wie später zu zeigen, nicht erwiesen ist.

Endlich giebt Scheibler (a. a. O.) an, eine Lithiumbronze durch Reduction von geschmolzenem sauren Lithiumwolframiat mit Zinn erhalten zu haben; dieselbe hat die Farbe des blau angelaufenen Stahles und krystallisirt in vierseitigen Tafeln und Blättchen.

In neuester Zeit hat Philipp[2]) die Natriumwolframbronzen einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Philipp unterscheidet folgende Bronzen:

$Na_5W_6O_{18}$ (gelb)
$Na_4W_5O_{15}$ (gelbroth)
$Na_2W_3O_9$ (purpurroth)
$Na_2W_5O_{15}$ (blau)

Ein werthvolles Hülfsmittel bei der Analyse dieser Körper ist die schon früher von Philipp und Schwebel[3]) gefundene Thatsache, dass die sonst gegen chemische Agentien so sehr widerstandsfähigen Bronzen durch ammoniakalische Silberlösung leicht zersetzt werden; es scheidet sich Silber aus und Natriumwolframiat geht in Lösung. Die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist ein Mass für den Sauerstoff, welcher von den Bronzen bei vollständiger Oxydation aufgenommen wird.

Es war wünschenswerth, auch die Bronzen des Kaliums einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Diese Aufgabe habe ich übernommen und verdanke die Anregung dazu Herrn Dr. Philipp.

Indessen bin ich nicht auf dem Gebiete der Wolfram-

[1]) Pogg. Ann. **130**, 262.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 499—510.
[3]) Das. **12**, 2234.

bronzen stehen geblieben, sondern habe später vielfach auch andere Wolframverbindungen untersucht.

Die Wolframsäure bildet eine so grosse Reihe verschiedener Salze, wie wenige andere Säuren; es ist mir gelungen. diese Reihe noch durch neu dargestellte Salze zu erweitern.

Der Ausführung des speciellen Theiles der Arbeit ist folgende Eintheilung zu Grunde gelegt: auf einen Abriss über die Methoden der Analyse folgen:

A. Wolframbronzen;
B. Wolframsaure Salze und
C. Metawolframsaure Salze.

Methoden der Analyse.

Bezüglich der Analyse von Wolframbronzen sei auf die Angaben von Philipp[2]) verwiesen. Zur Bestimmung der Silbermenge, welche aus ammoniakalischer Silberlösung ausgeschieden wird, erhitzt man auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale das feine Pulver der Bronze mit der Silberlösung ca. $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde lang, rührt von Zeit zu Zeit um, und setzt zuweilen frisches Ammoniak hinzu. Bei den Natriumbronzen genügt es einmal aufzukochen. Die Kaliumbronze wird aber im letzteren Falle, wie viele Versuche zeigten, nur sehr unvollständig zersetzt. Die Farbe des Silbers variirt sehr; sie schwankt zwischen grauweiss und schwarz. Das Silber wird zweckmässig mit einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen; denn benutzt man dazu Wasser, so läuft das Silber durch das Filter. Nach dem Glühen und Wägen muss dasselbe stets in Salpetersäure aufgelöst werden, um den dabei verbleibenden Rückstand von der Menge des Silbers in Abzug zu bringen.

Die Bildung dieses Rückstandes kann zweierlei Ursachen haben. Erstens kann die Bronze von dem sich ausscheidenden Silber mechanisch umhüllt und so der weiteren Einwirkung entzogen werden; dieser Fall tritt besonders dann ein, wenn die Bronze nicht fein genug gepulvert ist und

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 15, 500—502.

nicht für Umrühren Sorge getragen wird, oder wenn die betreffende Bronze an und für sich schwer angreifbar ist; löst man in diesen Fällen das ungeglühte Silber in Salpetersäure auf, so kommt die unveränderte Bronze bald zum Vorschein. Zweitens kann der Rückstand des Silbers auch veranlasst sein durch eine Ausscheidung des schwer löslichen sauren Ammoniumwolframiats (resp. Natriumammonium- oder Kaliumammoniumwolframiats). Man thut deshalb wohl daran, stets für einen grossen Ueberschuss von Ammoniak zu sorgen und die Lösung warm zu filtriren, um normale, leicht lösliche Wolframiate in Lösung zu haben. Ausserdem ist stets ein sehr feines Pulver der Bronze anzuwenden.

Beachtet man die angegebenen Vorsichtsmassregeln, so beträgt der Rückstand bei Natriumbronzen selten mehr als 1% und bei der Kaliumbronze, die etwas schwerer aufgeschlossen wird, fast nie mehr als 2% (meistens ca. 1%) vom Gewichte derselben. Da 216 Thle. Silber äquivalent 16 Thln. Sauerstoff sind, so ist die Genauigkeit der Methode eine grosse, und der Rückstand beeinflusst die Resultate kaum. Bronzen mit höherem Wolframsäuregehalt (z. B. $Na_2W_5O_{15}$) müssen, um vollständig aufgeschlossen zu werden, bei höherem Druck mit ammmoniakalischer Silberlösung behandelt werden. Erhitzt man dieselben während mehrerer Stunden auf 120—135° in zugeschmolzenen Röhren, so ist die Zersetzung eine vollständige.

Philipp (a. a. O.) hat bei der Silberbestimmung für die auf verschiedenen Wegen dargestellte Bronze $Na_2W_5O_{15}$ meist niedrigere Resultate erhalten als der Berechnung entspricht (statt der berechneten Menge von 17,91% Ag fand er 15,21% und 16,3% Ag). Philipp vermuthet, dass der Silberverlust dadurch bedingt werde, dass während des längere Zeit (7—8 Stdn.) fortgetetzten Erhitzens in zugeschmolzenen Röhren sich ein kleiner Theil des fein zertheilten Silbers löse.

Vom Verfasser wurden, um hierüber ein endgültiges Urtheil zu bekommen, diesbezügliche Controlversuche gemacht.

Eine Kaliumbronze, die bei zwei Bestimmungen in offener Schale 19,8% Ag ergab, lieferte bei einstündigem

Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohr 19,5 % Ag; diese Differenz ist, besonders wenn man die Umrechnung auf Sauerstoff in Betracht zieht, nur sehr geringfügig. Als aber eine Kaliumbronze, die bei zwei Bestimmungen in offener Schale 19,5 % Ag ergab, neun Stdn. auf ca. 130° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde, lieferten zwei Proben nur 16,6 % Ag. Philipp's Vermuthung wird dadurch vollkommen bestätigt. Ist man gezwungen bei höherem Druck aufzuschliessen, so verkürze man also die Operation so viel als möglich.

Philipp und Schwebel[1]) haben gefunden, dass sich die Bronzen in einer kochenden alkalischen Lösung von Ferridcyankalium leicht lösen. Hierauf gestützt, wurde vom Verfasser versucht, eine zweite Methode zu ermitteln, um diejenige Menge des Sauerstoffs, welche zur vollständigen Oxydation nöthig ist, zu bestimmen. Die Lösung der Bronzen in alkalischer Lösung von Ferridcyankalium beruht offenbar darauf, dass dieselben unter Bildung von Ferrocyankalium zu wolframsauren Salzen oxydirt werden. Die Erwartung liegt nahe, durch Titriren des gebildeten Ferrocyankaliums mittelst Kaliumpermanganat (nach der Methode von A. de Haen[2]) die zur vollständigen Oxydation nothwendige Sauerstoffmenge zu bestimmen.

Die Methode von de Haen leidet durch den Umstand, dass es nicht leicht ist die Endreaction (röthlich gelbe Farbe) ohne vorherige Uebung richtig zu erkennen. Verfasser benutzte deswegen als Hülfsmittel zur Erkennung der Endreaction ein Taschenspektroskop mit bestem Erfolge; der geringste Ueberschuss von Kaliumpermanganat, der sich für das unbewaffnete Auge noch kaum als röthlich gelbe Farbe bemerkbar macht, wird dann durch die charakteristischen fünf Absorptionsstreifen[3]) des Kaliumpermanganats erkannt. Man bringt dabei zweckmässig vor das Becherglas,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2234.

[2]) Vgl. Fresenius, quantit. Anal. 6. Aufl. S. 498.

[3]) Die Streifen liegen zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und F.

in welchem sich die zu titrirende Flüssigkeit befindet, eine leuchtende Flamme, und stellt das Spektroskop so auf, dass die Lichtstrahlen der Flamme das Glas und die Flüssigkeit diametral durchlaufen müssen. Man erhält dann sowohl beim Einstellen von Kaliumpermanganat auf eine Lösung von Ferrocyankalium, als auch bei der Titration gewogener Mengen von Ferridcyankalium (vor dem Titriren natürlich zu Ferrocyankalium reducirt) ausgezeichnet mit einander übereinstimmende Resultate. Das Titriren der Bronzen wurde so ausgeführt, dass zu einer abgewogenen Menge derselben Ferridcyankalium im Ueberschuss zugesetzt wurde und dann mit Kali- oder Natronlauge so lange gekocht wurde, bis sich die Bronze vollkommen gelöst hatte; alsdann wurde das gebildete Ferrocyankalium in der verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Titriren bestimmt. Man erhält aber leider stets zu hohe Resultate, und zwar wurden meist 0,2—0,3 % Sauerstoff zuviel gefunden. Wenn man die Genauigkeit der Bestimmung des Silbers in Betracht zieht, so muss man gestehen, dass die Methode mit Ferridcyankalium keine brauchbaren Resultate liefert.

Zur Controle wurde versucht, gewogene Mengen von Eisenoxydulsalzen in gleicher Weise durch Ferridcyankalium zu oxydiren und das gebildete Ferrocyankalium zu titriren. Aber auch diesmal wurden viel zu hohe Zahlen erhalten; das kann seinen Grund nur darin haben, dass sich mehr Ferrocyankalium bildet, als dem zu oxydirenden Körper entspricht. In der That lässt sich auch nach dem Kochen von Ferridcyankalium mit Alkali Ferrocyankalium in der Flüssigkeit nachweisen; säuert man nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt Eisenchlorid hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine grüne Färbung an, und setzt nach einiger Zeit einen Niederschlag von Berlinerblau ab: ferner gehört eine nicht unbeträchtliche Quantität von Kaliumpermanganat dazu, um die röthlich gelbe Färbung zum Vorschein zu bringen, während sonst 1—2 Tropfen dazu genügen. Eine frisch bereitete Lösung von Ferridcyankalium giebt mit Eisenchlorid nur eine bräunliche Färbung; es ist aber bekannt, dass sich bei längerem Stehen der Lösung

Ferrocyankalium bildet, und alsdann mit Eisenchlorid auch eine grünliche Färbung entsteht. Vielleicht bedingen geringe Quantitäten von organischen Körpern (Staub etc.) diese Reduction; dieselbe stört allerdings gar nicht bei der Bestimmung des Ferridcyankaliums durch Titration, da dann eine vollkommene Reduction zu Ferrocyankalium nöthig ist; wohl aber erklärt sie vollkommen, warum man beim Titriren der Bronzen und der Eisenoxydulsalze ungenaue Resultate erhält.

Uebrigens lässt sich in vielen Fällen der zur vollständigen Oxydation der Bronzen erforderliche Sauerstoff auch — wie ich mich durch eine Anzahl von Versuchen überzeugt habe — auf einfache Weise und mit befriedigenden Resultaten durch die Gewichtszunahme beim oxydirenden Glühen bestimmen, wenn auch nicht ganz mit der Genauigkeit, wie bei der Silberbestimmung.

Zur Bestimmung des Wolframsäure- und Alkaligehaltes der Bronzen kann das Filtrat vom metallischen Silber benutzt werden. Es ist dann aber nöthig einen grossen Ueberschuss von ammoniakalischer Silberlösung anzuwenden (auf 1 Th. Bronze 2—3 Th. $AgNO_3$); hierdurch erleichtert man sich später die vollständige Abscheidung der Wolframsäure. Zunächst wird das Filtrat durch Abdampfen vom überschüssigen Ammoniak befreit; enthält nämlich eine wolframsäurehaltige Lösung viel Ammoniak, so erhält man nach dem Kochen mit Salpetersäure nicht gelbe Wolframsäure, sondern ein weisses Produkt, welches auch durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure kaum gelb wird, eine Thatsache die noch der Erklärung harrt.

Nach dem Abdampfen fällt man durch Aufkochen mit überschüssiger Salpetersäure die Wolframsäure aus und lässt die Flüssigkeit ca. 12 St. stehen. Die alsdann abfiltrirte Wolframsäure wird mit einem Gemisch von gleichen Volumen Wasser und Salpetersäure (sp. Gew. 1,2) ausgewaschen und aus dem Filtrate das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt. Im Filtrate vom Chlorsilber wird endlich das Al-

kali nach den bekannten Methoden als Chlorid oder Sulfat bestimmt; oft scheidet sich dabei noch eine kleine Menge Wolframsäure aus, die abfiltrirt und zusammen mit der Hauptmenge geglüht und gewogen wird.

Hat man genügendes Material für Analysen zur Disposition, so ist es empfehlenswerther und genauer zur Bestimmung der Wolframsäure und des Alkalis die von Wöhler angegebene Zersetzung der Bronzen durch Glühen mit Schwefel im bedeckten Tiegel zu benutzen. Um sicher eine vollständige Zersetzung zu erlangen, erhitzt man mehrmals mit neuen Portionen von Schwefel. Das erhaltene grauschwarze Schwefelungsprodukt wird durch Erhitzen mit Königswasser leicht oxydirt. Die Wolframsäure wird nach vollständiger Oxydation direct abfiltrirt, ohne dass es nöthig wäre die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen. Das Auswaschen geschieht mit verdünnter Salpetersäure von der angegebenen Concentration. Im Filtrate sind nur selten Spuren von Wolframsäure nachzuweisen. Das Alkali wird bei dieser Methode stets als Sulfat bestimmt, da sich durch Oxydation des Schwefelungsproduktes schon eine überschüssige Schwefelsäuremenge gebildet hat.

Die Wolframiate werden durch Erhitzen mit Schwefel auch zersetzt. Man kann daher zunächst die Gewichtszunahme, welche eine Bronze durch das Oxydiren erleidet, bestimmen, und dann erst die Wöhler'sche Methode anwenden.

Die Bronzen können ferner auch nach Scheibler's Verfahren [1]) durch Schmelzen mit Aetzbaryt in Silbergefässen aufgeschlossen werden; indessen ist für Bronzen das Wöhler'sche Verfahren der grösseren Einfachheit wegen doch vorzuziehen. Werthvolle Dienste hat mir aber das Scheibler'sche Verfahren bei der Analyse der später zu beschreibenden achtfach-wolframsauren Salze geleistet, welche durch Schmelzen mit Schwefel nicht vollkommen zersetzt werden. Während des Schmelzens mit Barythydrat ist darauf zu achten, die Temperatur nur sehr langsam zu steigern, um

---

[1]) Dies. Journ. 83, 323.

das sonst leicht eintretende heftige Spritzen zu vermeiden. Wegen der grossen Menge des auszuwaschenden Baryumsulfats fallen die Alkalibestimmungen nie so genau aus, als bei der Wöhler'schen Methode.

Die achtfach-sauren Salze können auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschlossen werden; auf die Alkalibestimmung muss dann allerdings verzichtet werden. Diese Methode ergiebt aber oft recht fehlerhafte Resultate, wenn man nicht gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser zersetzt man das überschüssige, kohlensaure Natron durch allmähliches, vorsichtiges Hinzugiessen von Salzsäure. Da hierbei nicht zu vermeiden ist, das metawolframsaures Natrium ensteht, so fügt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu, und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird dann 1—2 Mal mit Königswasser eingedampft, und die ausgeschiedene Wolframsäure längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen.

Die später zu beschreibenden Salze $Na_2W_2O_7$, $Na_2W_4O_{13}$, $Na_2W_6O_{16}$ etc. werden durch Behandeln mit Salzsäure nach der Scheele'schen Methode nur schwer vollkommen zersetzt. Wendet man aber die Salze in sehr fein gepulvertem Zustande an, so werden sie bei mehrmaligem Eindampfen mit Königswasser vollständig zersetzt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Wolframsäure nach dem Glühen, wenn sie Spuren von Natrium enthält eine dunkelgrüne, bei geringem Kaligehalte dagegen, eine weisslichgelbe Farbe annimmt. Reine Wolframsäure zeigt während des Glühens eine orangegelbe und nach dem Erkalten eine strohgelbe Farbe.

A. Wolframbronzen.

Kaliumwolframbronze = $K_2W_4O_{12}$.

Es ist interessant, dass sich das Kalium bezüglich der Bildung von Bronzen wesentlich anders verhält, als das Natrium. Alle vom Verfasser angestellten Versuche beweisen, dass es nur eine einzige Kaliumbronze giebt.

Es ist dies die schon von Laurent (vgl. S. 49) dargestellte Verbindung; derselben kommt aber die Zusammensetzung: $K_2W_4O_{12}$ zu (nicht $K_2W_3O_9$, wie bisher angenommen).

Darstellung der Bronze $K_2W_4O_{12}$.

a. Anwendung von Wasserstoff oder Leuchtgas.

Die bequemste Methode der Darstellung besteht in der Reduction von saurem wolframsauren Kalium mit Wasserstoff oder Leuchtgas. Am besten wendet man Gemische an, welche auf 1 Mol. K_2O 3—4 Mol. WO_3 enthalten[1]). Benutzt man das Gemisch $K_2O + 4WO_3$, so ist es möglich, bei richtiger Leitung des Reductionsprozesses fast sämmtliches Salz in $K_2W_4O_{12}$ überzuführen.

Weniger saure Salze (als $K_2O + 4WO_3$) liefern stets als Nebenprodukt normales wolframsaures Kalium (K_2WO_4), das durch Extrahiren mit Wasser ausgelaugt werden kann z. B.: $3(K_2O + 2WO_3) + 2H = 2K_2WO_4 + K_2W_4O_{12} + H_2O$.

Auch $K_2O + 5WO_3$ und noch saurere Salze liefern die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$; indessen wird dann nie ganz reine Bronze erhalten, sondern sie enthält wahrscheinlich etwas $K_2W_8O_{25}$ (vgl. S. 91); die Silberbestimmung ergiebt dann stets einen bedeutenden Rückstand (gefunden 7—9,5 % vom Gewicht der Bronzen). Das durch Reduction erhaltene Produkt wird zunächst mehrmals mit siedendem Wasser und dann zu wiederholten Malen mit Kalilauge und Salzsäure behandelt. Um etwa gebildetes Wolfram oder Wolframoxyd zu entfernen, ist es zweckmässig auch Königswasser zur Reinigung zu verwenden. Durch Alkali wird die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$ anscheinend in geringem Grade angegriffen. Ist die Bronze

[1]) Die Gemische wurden meistens dargestellt durch Zusammenschmelzen von K_2CO_3 und WO_3 in den berechneten Mengen.

von fremden Bestandtheilen schon ziemlich frei, so bedeckt sich das Wasser während des Kochens mit einem rothen, schillernden Häutchen von ganz fein zertheilter Bronze.

Es wurde versucht den Prozess der Reduction auch durch quantitative Bestimmungen zu verfolgen. Eine gewogene Menge Kaliumwolframiat wurde in einer tarirten Kugelröhre mit chemisch reinem Wasserstoff reducirt; die Operation scheiterte indessen an dem Umstande, dass es nicht möglich ist, ein constantes Gewicht zu erhalten; je länger man reducirend erhitzt, desto weiter schreitet auch die Reduction. Z. B. wurden bei Anwendung von $K_2O + 4WO_3$ Gewichtsverluste von 1,43—9,48 % constatirt. Wenn WO_3 durch Reduction in WO_2 übergeführt wird, so entweichen 6,89 % H_2O; in unserem Falle haben sich also auch schon beträchtliche Quantitäten von metallischem Wolfram gebildet.

Reducirt man die leicht schmelzbaren Gemische $2K_2O + 3WO_3$ und $K_2O + 2WO_3$, so befindet sich auf der Oberfläche eine Schicht von metallischem, zinnweissen Wolfram und unter dieser Schicht noch eine geringe Menge von $K_2W_4O_{12}$.

b. Anwendung von Zinn.

Statt Wasserstoff kann man auch Zinn auf geschmolzenes saures wolframsaures Kalium einwirken lassen. Man erhält am leichtesten eine reine Bronze, wenn man das Gemisch $K_2O + 2WO_3$ anwendet. Das Gemisch $2K_2O + 5WO_3$ lieferte dagegen bei kurzer Dauer des Prozesses (1/4 St.) und wenig Zinn ein Gemenge von $K_2W_4O_{12}$ mit $K_2W_8O_{25}$ (vgl. S. 91); dies Gemenge sieht im trockenen Zustande homogen aus und besitzt eine dunkelblaue bis schwarze Farbe; das Pulver ist schmutzig grün. Unter Wasser in der Porzellanschale erkennt man aber die röthlichen Krystalle von $K_2W_4O_{12}$ und noch besser kann man dies unter dem Mikroskop beobachten; es lassen sich deutlich rechteckige, rothe Prismen ($K_2W_4O_{12}$) und regelmässige, sechseckige blau gefärbte Täfelchen ($K_2W_8O_{25}$) unterscheiden.

Dauert aber die Einwirkung des Zinns längere Zeit (1/2—1 St.) und wendet man dasselbe in grossen Mengen (bis

ca. 50% vom Gewicht des Wolframiates) an, so erhält man selbst noch aus $K_2O + 3WO_3$ reine Bronze $K_2W_4O_{12}$ in langen Nädelchen. Durch Einwirkung von Zinn auf $2K_2O + 3WO_3$ entsteht gar keine Bronze, oder nur Spuren von ihr; dagegen entstehen grössere Mengen von zinnweissem metallischen Wolfram neben einem grauen Produkt, das ein geringeres spec. Gew. als Wolfram besitzt (vgl. die Einwirkung von Zinn auf $Li_2O + 2WO_3$, S. 69).

Bei Anwendung von Zinn ist die Ausbeute stets viel geringer, als bei der Reduction durch Wasserstoff. Die Reinigung erfolgt, wie sub a. beschrieben.

Zink scheint dem Zinn ganz analog zur wirken.

c. Anwendung der Elektrolyse.

Sehr reine und schön krystallisirte Bronze (Prismen bis zu 1 Cm. Länge und 1 Mm. Stärke) erhält man durch Elektrolyse von dem geschmolzenen Gemische $K_2O + 2WO_3$. Zur Erzeugung des galvanischen Stromes wurde stets eine Clamond'sche Thermobatterie benutzt, welche im Voltameter in 14 Min. 100 Ccm. Knallgas entwickelte. Der positive Pol der Säule wurde mit einem Platintiegel, in dem sich das geschmolzene Salz befand, verbunden, und der negative Pol mit einem starken Platindraht, der fast bis zum Boden des Tiegels reichte. Von Zeit zu Zeit wurde der Draht herausgehoben und von der anhängenden Bronze bereit, die durch nachheriges Behandeln mit Wasser, Kalilauge, Salzsäure etc. gereinigt wird. Am Platintiegel entwickelt sich unter Aufschäumen Sauerstoff.

Sowohl Scheibler[1]) als auch Zettnow[2]) geben an, dass sich die Bronze am positiven Pole (Anode) abscheide; dann müsste sich aber der elektronegative Sauerstoff am negativen Pole abscheiden, was sehr unwahrscheinlich ist. Um ganz sicher zu gehn[3]), wurde eine Lösung von Kupfersulfat der Elektrolyse unterworfen; an demselben Pol, an welchen sich Kupfer absetzte wurde auch die Bronze gebildet (also an der Kathode).

---

[1]) Dies. Journ. 83, 322.

[2]) Pogg. Ann. 130, 262.

[3]) An der Thermobatterie waren die Pole nicht näher bezeichnet.

Uebrigens giebt Zettnow[1]) auch an, dass sich bei der Elektrolyse von Na_2WO_4 Natrium an der Anode und Sauerstoff an der Kathode abgeschieden hätte; auch das beruht wohl auf einem Irrthum.

Es scheinen auch immer Wolframoxyde durch die Elektrolyse zu entstehen, wenigstens ist die Grundmasse, in welcher die Krystalle von Bronze sitzen, stets bläulich gefärbt. Zur elektrolytischen Darstellung von $K_2W_4O_{12}$ kann man nur das Gemisch $K_2O + 2WO_3$ gebrauchen; über die Resultate mit anderen Gemischen wird später noch einiges mitgetheilt werden.

Eigenschaften der Bronze $K_2W_4O_{12}$.

Die Kaliumbronze steht ihrer Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen den beiden Natriumbronzen $Na_2W_3O_9$ und $Na_2W_5O_{15}$. Philipp[2]) bemerkt, dass die Existenz der Natriumbronze $Na_2W_4O_{12}$ zwar wahrscheinlich, es ihm aber nicht gelungen wäre, dieselbe im Zustande der Reinheit zu gewinnen. Die Kaliumbronze liegt auch ihren physikalischen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen $Na_2W_3O_9$ (purpurroth) und $Na_2W_5O_{15}$ (blau); die prismatischen Krystalle besitzen im trockenen Zustande eine röthlich-violette Farbe; das Pulver derselben hat aber eine schöne blaue Farbe. Unter Wasser nimmt die Bronze einen bedeutend röthlicheren Farbenton an, als sie im trockenen Zustande besitzt. Die durch Wasserstoff erhaltene Bronze ist zwar auch krystalisirt, aber nur unter dem Mikroskop erkennt man die Prismen, welche als langgestreckte Rechtecke erscheinen. Zu krystallographischen Messungen geeignete Krystalle konnten leider nicht erhalten werden. Den Glanz der Bronze kann man am besten beobachten, wenn man sie mit Wasser aufschüttelt und bei reflektirtem Sonnen- oder Lampenlicht betrachtet. Das blaue Pulver giebt mit Wasser aufgerührt eine Flüssigkeit, welche bei auffallendem Lichte blau, bei durchfallendem grünlich gefärbt ist und die Lichtstrahlen zwischen den Frauenhofer'schen Linien C und E am schwächsten absorbirt.

---

[1]) Pogg. Ann. 130, 42.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 15, 509.

Das spec. Gew. einer mit Wasserstoff aus K_2O+4WO_3 dargestellten Bronze betrug im Mittel 7,09 (gefunden 7,095 und 7,085); die durch Elektrolyse erhaltene Bronze ergab als Mittel aus drei Bestimmungen ein spec. Gew. von 7,135.

Resultate der Analysen.

Für die Zusammensetzung $K_2W_4O_{12}$ berechnen sich 92,25 % WO_3, 9,34 % K_2O und 21,47 % Ag (oder 1,59 % O).

Die Analysen I—IV sind von elektrolytisch dargestellten Bronzen; die übrigen stammen von verschiedenen mit Wasserstoff oder Leuchtgas bereiteten Bronzen her (mit Ausnahme von IX und X, welche durch Zinn aus K_2O+2WO_3 erhalten sind).

I. 0,9945 Grm. Bronze gaben, nach Wöhler's Methode analysirt 0,9150 Grm. WO_3 oder 92,00 % WO_3 und 0,1740 Grm. K_2SO_4, woraus sich 0,0940 Grm. oder 9,46 % K_2O berechnen.

II. 0,7510 Grm. Bronze lieferten 0,1620 Grm. oder 21,57 % Ag.

III. 0,3510 „ „ „ 0,0745 „ „ 21,23 „ „

IV. 0,4990 „ „ „ 0,1045 „ „ 20,94 „ „

V. Benutzt wurde die Wöhler'sche Methode. Angewandt 1,3940 Grm. einer Bronze, welche aus K_2O+4WO_3 mit Leuchtgas dargestellt war. Gefunden: 1,2925 Grm. oder 92,72 % WO_3 und 0,2315 Grm. K_2SO_4 daraus berechnen sich 0,1254 Grm. oder 9,00 % K_2O.

VI. 0,9300 Grm. der vorigen Bronze gaben 0,8630 Grm. oder 92,79 % WO_3 und 0,1555 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,0840 Grm. oder 9,03 % K_2O.

VII. Analyse mit Barythydrat. 1,3200 Grm. $K_2W_4O_{12}$ lieferten 1,2175 Grm. oder 92,23 % WO_3 und 0,2180 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,1177 Grm. oder 8,91 % K_2O.

VIII. 0,6635 Grm. Bronze (aus $2K_2O+5WO_3$) lieferten 0,1409 Grm. oder 21,24 % Ag; das Filtrat vom Silber wurde auch zur weiteren Analyse benutzt. Gefunden: 0,1190 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,6426 Grm. oder 9,68 % K_2O.

IX. 1,1025 Grm. Bronze reducirten 0,2348 Grm. oder 21,30 % Ag.

X. 1,1580 „ „ „ 0,2400 „ „ 20,72 „ „

XI. 0,7200 „ „ (aus $2K_2O+3WO_3$) lieferten 0,1594 Grm. oder 22,14 % Ag. Die Silbermenge ist etwas zu hoch gefunden, da die Bronze noch kleine Mengen Wolfram enthielt.

XII. 0,5780 Grm. $K_2W_4O_{12}$ (aus K_2O+2WO_3) reducirten 0,1254 Grm. oder 21,69 % Ag.

XIII. Es ist dies eine Bronze, welche von Hrn. Dr. Strohmeyer zur Untersuchung freundlichst übersandt wurde. 0,8035 Grm. gaben

0,1655 Grm. oder 20,60 % Ag. Die Bronze muss aus einem sehr sauren Salze (auf 1 Mol. K_2O ca. 5—6 Mol. WO_3) dargestellt gewesen sein, da der Silberrückstand sehr bedeutend war (0,0765 Grm. = 9,5 %).

1,3000 Grm. derselben Bronze nahmen nach dem Glühen bei Luftzutritt zu um 0,0195 Grm. oder 1,50 %.

Berechnet für $K_2W_4O_{12}$.		Gefunden.						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
WO_3	92,25	92,00	—	—	—	92,72	92,79	92,23
K_2O	9,34	9,46	—	—	—	9,00	9,03	8,91
Ag	21,47	—	21,57	21,23	20,94	—	—	—
		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	
WO_3	92,25	—	—	—	—	—	—	
K_2O	9,34	9,68	—	—	—	—	—	
Ag	21,47	21,24	21,30	20,72	22,14	21,69	20,60	

Zahlreiche Versuche, welche darauf abzielten, eine andere Bronze als $K_2W_4O_{12}$ zu erhalten, waren resultatlos; deshalb will ich hier auch nur einige Punkte erwähnen.

Die gelben Natriumbronzen werden leicht erhalten durch Einwirkung von Zinn auf $2Na_2O + 3WO_3$; als das analoge Kaliumsalz angewandt wurde, konnte auch bei sehr variirten Versuchsbedingungen nie etwas von einer gelben Bronze erhalten werden (vgl. S. 59).

Reducirt man $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq mit Wasserstoff so können die Bronzen: $Na_5W_6O_{18}$ und $Na_2W_3O_9$ am leichtesten erhalten werden; Kaliumwolframiate liefern aber stets die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$. Allerdings erhält man ein blau gefärbtes Produkt, ehe die Reduction zu $K_2W_4O_{12}$ vollendet ist. Aber zunächst ist es nicht möglich den blauen Körper frei von $K_2W_4O_{12}$ zu erhalten und ferner wird er durch Behandeln mit Kalilauge und Säuren zersetzt.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass die erwähnte Blaufärbung nur durch Bildung von Wolframoxyden entsteht; es waren auch nicht einzelne Krystalle einer blauen Bronze zu erkennen, wie dies beim Natrium stets der Fall ist, sondern die ganze Masse war homogen blau gefärbt. Schmilzt man das Salz $5K_2O, 12WO_3 + 11$ aq (oder $3K_2O, 7WO_3 + 6$ aq) und unterwirft es der Elektrolyse, so soll nach Zettnow[1])

[1]) Pogg. Ann. **130**, 262—264.

eine neue Bronze von der Formel: $K_3WO_4 + 4WO_2$ entstehen; die Existenz derselben ist aber ganz unwahrscheinlich, wie aus dem Folgenden hervorgeht. Zettnow berechnet aus der Formel einen Gehalt von 0,80% K_2O und findet im Mittel 1,078%; es berechnen sich aber 7,90% K_2O (statt 0,80%). Wahrscheinlich rührt die geringe Menge des gefundenen Kalis davon her, dass das oxydirte Produkt durch Salzsäure nur schwer vollkommen zersetzbar war. Zettnow fand nach dem Glühen eine Gewichtszunahme von 5,33%; ich kann mir diese Thatsache nur dadurch erklären, dass die Masse noch metallisches Wolfram enthielt, zumal Zettnow beim Reinigen keine Oxydationsmittel (Königswasser etc.) anwandte. Bestärkt in dieser Annahme werde ich noch durch das hohe von Zettnow zu 7,60 bestimmte spec. Gew.

Das spec. Gew. aller Natriumbronzen (mit Zinn dargestellt) variirt nach Philipp[1]) zwischen 7,2 und 7,3. Nimmt man ähnliche Verhältnisse für etwaige, verschiedene Kaliumbronzen an, so ist für eine reine Bronze ein spec. Gew. von 7,60 unwahrscheinlich, da die elektrolytisch dargestellte Verbindung $K_2W_4O_{12}$ das spec. Gew. 7,135 besitzt.

Als vom Verfasser die Zettnow'sche Darstellungsweise befolgt wurde, resultirte eine dunkelblaue Krystallmasse, die aber durchaus nicht homogen ist, sondern aus röthlich violetten Prismen von $K_2W_4O_{12}$ und blauen, sechseckigen Täfelchen von $K_2W_8O_{15}$ besteht (vgl. S. 59).

Durch Elektrolyse des Gemisches $K_2O + 3WO_3$ erhält man die Verbindung: $K_2W_8O_{25}$ (s. S. 91). Bei der Elektrolyse von $2K_2O + 3WO_3$ resultirten geringe Mengen von $K_2W_4O_{12}$ und Wolfram, als schwarzes Pulver, wie es Zettnow[2]) bei der Elektrolyse von Na_2WO_4 erhielt.

Philipp[3]) hat gefunden, dass durch Zusammenschmelzen von rother oder blauer Natriumbronze mit normalem Natriumwolframiat die gelbe Bronze entsteht, bei Anwendung von letzterer und saurem Natriumwolframiat dagegen die blaue

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 506.
[2]) Pogg. Ann. **130**, 42–44.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 509.

Bronze. Es wurden die analogen Versuche mit $K_2W_4O_{12}$ angestellt. Durch Zusammenschmelzen von $K_2W_4O_{12}$ mit K_2WO_4 im Tiegel wurde metallisches Wolfram erhalten. Als $K_2W_4O_{12}$ mit dem Gemisch $2K_2O + 7WO_3$ zusammengeschmolzen wurde, resultirte die Verbindung: $K_2W_8O_{25}$ (siehe S. 91).

Ich glaube hierdurch erwiesen zu haben, dass die Existenz einer anderen Kaliumwolframbronze als $K_2W_4O_{12}$ mindestens sehr unwahrscheinlich ist.

Kaliumnatriumwolframbronzen.

1) $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$.

Eine von Th. Schuchardt in Görlitz bezogene Kaliumbronze gab nach mehrmaligem Behandeln mit Kalilauge und Königswasser ein Produkt, welches in zwei Versuchen 40,57 % und 40,71 % Ag lieferte. Die Bronze musste also viel Wolframoxyd resp. metallisches Wolfram beigemengt enthalten. Nach fortgesetzter Reinigung blieb schliesslich die Silbermenge constant und wurde zu 24,82 %, 24,75 % und 24,26 gefunden. Das gereinigte Produkt besass ein viel helleres Roth als $K_2W_4O_{12}$. Da nun bei Anwendung von reinen Kaliumsalzen ein analoges Produkt, für welches sich übrigens die Formel $K_4W_7O_{21}$ (verlangt 24,27 % Ag) aufstellen liesse, nie erhalten wurde, so lag die Vermuthung nahe, dass zur Darstellung der Verbindung ein unreines, stark natronhaltiges Kaliumsalz angewandt worden sei.

Es sollte daher versucht werden, Kaliumnatriumwolframbronzen darzustellen. Zu dem Ende wurde 1 Mol. des Salzes $5K_2O, 12WO_3 + 11$ aq mit 1 Mol. $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq zusammengeschmolzen, und das Gemisch in einem langsamen Wasserstoffstrome bei nicht zu hoher Temperatur (dunkle Rothgluth) reducirt. Das Resultat war eine Bronze von prachtvoll dunkelpurpurrother Farbe.

Die Krystalle sind grösser und schöner ausgebildet als diejenigen der mit Wasserstoff dargestellten Bronze $K_2W_4O_{12}$; die Form ist aber im Uebrigen dieselbe; es sind scheinbar quadratische Prismen mit Endflächen, die unter dem Mikro-

skop als langgestreckte Rechtecke erscheinen. Das Pulver ist blau gefärbt. Das spec. Gew. ist 7,117 (gefunden 7,112 und 7,121).

Analysen:

I. 1,8877 Grm. der Bronze nahmen nach dem Oxydiren zu um 0,0328 Grm. oder 1,74 %. Zur weiteren Analyse wurde die Wöhler'sche Methode benutzt. Gefunden 1,7360 Grm. oder 91,96 % WO_3 und $K_2SO_4 + Na_2SO_4 = 0,3630$ Grm.

Die Lösung des Kalium- und Natriumsulfats wurde mit überschüssigem Platinchlorid auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Rückstand eben nur noch feucht war; K_2PtCl_6 wurde alsdann abfiltrirt mit Alkohol ausgewaschen, durch Glühen in Wasserstoff reducirt, KCl ausgelaugt und endlich Pt gewogen. Gefunden 0,2472 Grm. Pt, entsprechend 0,2213 Grm. K_2SO_4 oder 0,1195 Grm. = 6,33 % K_2O Na_2SO_4 = 0,3630 Grm. — 0,2213 Grm. = 0,1417 Grm., entsprechend 0,0619 Grm. oder 3,28 % Na_2O. Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältniss von $Na_2O : K_2O : WO_3$ sehr annähernd wie 4 : 5 : 30 (nämlich 4 : 5,04 : 29,88). Das führt zur Formel: $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$.

II. 0,5400 Grm. Bronze reducirten 0,1317 Grm. oder 24,40 % Ag oder 1,81 % O).

	Berechnet für $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$.	Gefunden. I.	II.
WO_3	92,38	91,96	—
K_2O	6,24	6,33	—
Na_2O	3,29	3,28	—
O	1,91	1,74	1,81

Die gereinigte Schuchardt'sche Bronze ist offenbar identisch mit der eben beschriebenen, denn erstere besitzt genau dieselben physikalischen Eigenschaften und ergab dieselben Silbermengen (vgl. S. 65 und Analyse II, oben). Ferner lieferten 0,9922 Grm. nach der Wöhler'schen Methode analysirt 0,9005 Grm. oder 91,76 % WO_3 (vorhin 91,96 % gefunden).

2) $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$.

Ein neu dargestelltes Gemisch $5K_2O$, $12WO_3 + 5Na_2O$, $12WO_3$ wurde wieder im langsamen Wasserstoffstrom reducirt, um die vorige Bronze nochmals zu gewinnen, allein es zeigte sich, dass dieses Mal eine andere Verbindung ent-

standen war. Es giebt wahrscheinlich eine ganze Anzahl von Verbindungen zwischen $K_2W_4O_{12}$ und Natriumbronzen. Das erhaltene Produkt war vollkommen homogen und der vorigen Bronze sehr ähnlich, besass aber eine Farbe, welche zwischen der von $K_2W_4O_{12}$ und von $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$ lag (etwas dunkler roth als die letztere Verbindung). Auch die Analysen weisen der neuen Bronze einen Platz zwischen $K_2W_4O_{12}$ und $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$ an.

Analysen:

I. 1,6532 Grm. der Bronze nahmen beim Oxydiren zu um 0,0269 Grm. oder 1,63 %.

Die weitere Analyse nach der Wöhler'schen Methode ergab 1,5297 Grm. oder 92,53 % WO_3 und 0,2795 Grm. $K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Ferner wurden gefunden 0,1962 Grm. Pt, entsprechend 0,1757 Grm. K_2SO_4, woraus sich 0,0949 Grm. oder 5,74 % K_2O berechnen. Na_2SO_4 = 0,2795 Grm. — 0,1757 Grm. = 0,1038 Grm., entsprech. 0,0453 Grm. oder 2,75 % Na_2O. Daraus berechnet sich das Verhältniss von $Na_2O : K_2O : WO_3 = 2 : 2,8 : 18$ oder annähernd zu $2 : 3 : 18$; die Formel ist also:

$$3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9.$$

II. 1,3624 Grm. Bronze nahmen nach dem Oxydiren zu um 0,0218 Grm. oder 1,60 %.

Berechnet für $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$.		Gefunden. I.	II.
WO_3	= 92,76	92,53	—
K_2O	= 6,26	5,74	—
Na_2O	= 2,75	2,75	—
O	= 1,77	1,63	1,60

Als ein Gemisch von der Zusammensetzung $5K_2O, 12WO_3 + 2(5Na_2O, 12WO_3)$ im raschen Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur (Rothgluth) längere Zeit erhitzt wurde, war das Salz schön goldgelb gefärbt.[1])

Zerschlägt man jedoch die einzelnen Stücke, so sieht man im Innern noch die bekannten, purpurrothen Krystalle. Deshalb wurde die ganze Masse im Mörser zerkleinert und dann noch einmal längere Zeit im Wasserstoffstrome reducirt.

[1]) $5K_2O, 12WO_3 + 5Na_2O, 12WO_3$ zeigt übrigens unter analogen Bedingungen diese Erscheinung auch.

Obgleich nun durch die Analyse schon die Bildung beträchtlicher Quantitäten von WO_2 nachgewiesen wurde, war das resultirende schön goldbraune Produkt doch noch nicht homogen, sondern enthielt gelbe und hellrothe Krystalle. Nach dem Reinigen mit Königswasser und Kalilauge betrug die Gewichtszunahme nach dem Oxydiren 2,05 %. Merkwürdigerweise ist das Pulver dieses Gemisches auch noch schön blau. Mit Wasser aufgerührt erhält man eine Flüssigkeit, die bei durchfallendem Lichte blaugrün gefärbt ist.

Lithiumwolframbronzen.

Ueber Lithiumbronzen existirt nur die kurze Angabe von Scheibler (vgl. S. 50).

a. Anwendung von Wasserstoff.

Es wurden 22,335 Grm. des trocknen Salzes: $5Li_2O, 12WO_3$ in einer tarirten Kugelröhre reducirt. Nimmt man den Process $5Li_2O, 12WO_3 - 5O = 2Li_5W_6O_{18}$ (analog dem der Natriumverbindung) an, so müsste nach der Reduction ein Gewichtsverlust von 2,7 % eintreten. Als der Verlust 0,659 Grm. (ca. 3 %) betrug, war von einer Bronzebildung nichts zu bemerken, und das Salz war nur an einzelnen Stellen blau gefärbt. Deshalb wurde dasselbe gepulvert und nochmals ca. 1 St. reducirt. Nach der Reinigung mit H_2O, HCl,[1]) NH_3, HFl, H_2SO_4 wurde ein braunes, homogenes Produkt erhalten, welches unter Wasser Glanz zeigte, aber unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen liess. Die Verbindung schied aus ammoniakalischer Silberlösung 91,24 % Ag (entsprechend 6,76 % O) aus; nach dem Oxydiren wurde eine Gewichtszunahme von 6,95 % gefunden. Mit der Wöhler'schen Methode kommt man nicht zum Ziel; am besten schliesst man mit kohlensaurem Natron im Platintiegel auf; gefunden wurden 105 % WO_3. Im Filtrat von der Wolframsäure konnte kein

---

[1]) Das Behandeln mit Salzsäure verursacht, so lange noch lösliche Wolframiate vorhanden, stets eine schön blaue Farbe der Flüssigkeit. Es rührt dies wahrscheinlich davon her, dass etwas der stets in geringer Menge entstehenden Metawolframsäure durch WO_2 (oder W) zu blauem Oxyd reducirt wird.

Lithium nachgewiesen werden. Das braune Produkt besteht also wesentlich aus WO_2 (berechnet 7,40 % O und 107,40 % WO_3).

Aehnliche Resultate lieferte das Gemisch $2Li_2O + 3WO_3$; das hierbei entstehende braune Pulver nahm um 8,27 % nach dem Oxydiren zu; es bestand also aus WO_2 mit etwas W.

Auch $Li_2O + 2WO_3$ verhält sich ebenso. Man darf sich bei diesen Versuchen nicht dadurch täuschen lassen, dass das Glas zu denjenigen Stellen, an welchen es mit dem Lithiumsalz in Berührung war mit einem dünnen Häutchen von Bronze überzogen ist. Die Bildung dieser Bronze ist ein secundärer Prozess und rührt nur davon her, dass von der Wolframsäure dem Glase etwas Kalium oder Natrium entzogen wird und sich alsdann eine Kalium- resp. Natrium-Bronze bildet. Bei Anwendung von schwer schmelzbarem Kaliglas entsteht vorwiegend $K_2W_4O_{12}$; leicht schmelzbares Glas dagegen lieferte gelbe Natriumbronze.

b. Anwendung von Zinn.

Durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Gemisch $Li_2O + 2WO_3$ konnte keine Bronze erhalten werden[1]); es entstanden aber relativ grosse Mengen eines grauen, stahlfarbigen, unter Wasser glänzenden Pulvers. Krystalle sind unter dem Mikroskop nicht zu erkennen, sondern das Pulver erwies sich als amorph. Der graue Körper ist ein zinnoxydhaltiges Lithiumwolframiat (siehe S. 94).

Aehnlich verhält sich auch $2Li_2O + 3WO_3$. (Durch Einwirkung von Zink erhält man den grauen Körper nicht, sondern nur etwas WO_2).

Lässt man Zinn längere Zeit (1/2—1 1/2 St.) auf $5Li_2O$, $12WO_3$ einwirken, so entsteht wesentlich WO_2, während der vorhin erwähnte graue Körper nicht, oder doch nur in geringer Menge erzeugt wird.

Verkürzt man aber die Dauer der Einwirkung des Zinns

[1]) Durch Auskochen mit Wasser erhält man eine gelbe Flüssigkeit; verdunstet dieselbe an der Luft, so entstehen kleine, wohl ausgebildete, gelbe Krystalle, die an der Luft schnell verwittern. Eine qualitative Analyse derselben ergab die Anwesenheit von W, Li, Sn.

auf 10—15 Min., so erhält man neben WO_2 in der That auch einen blau gefärbten Körper, den man wohl mit der von Scheibler beschriebenen Lithiumbronze identificiren kann. Die Reinigung mit H_2O, HCl, KHO und Königswasser wurde fortgesetzt, bis unter dem Mikroskope das braune Oxyd nicht mehr bemerkbar war. Das gereinigte Produkt besitzt eine schwarzblaue Farbe. Dass dasselbe Lithium enthält, lässt sich am besten durch das Auftreten der rothen Lithiumlinie im Spektroskop erkennen, wenn man die Verbindung durch Schmelzen mit Na_2CO_3 im Platindraht-Oehr aufschliesst.

Analysen:

I. 1,3566 Grm. nahmen beim Oxydiren zu um 0,0169 Grm. oder **1,25** %.

II. 1,2404 Grm. nahmen nach dem Oxydiren um 0,0155 Grm. oder **1,25** % zu. Ferner wurden bei der Analyse nach der Wöhler'schen Methode 1,2020 Grm. oder **96,90** % WO_3 gefunden. Leider fehlte es an Material zu weiteren Analysen.

Für $Li_2W_5O_{15}$ berechnen sich 1,37 % O und 98,81 % WO_3. Vielleicht ist die untersuchte Verbindung $Li_2W_5O_{15}$, worin ein Theil des Lithiums durch Natrium vertreten ist (Spuren von Natrium lassen sich in dem als Ausgangsprodukt verwendeten Li_2CO_3 schwer vermeiden).

c. Anwendung von Elektrolyse.

Bei der Elektrolyse von $5Li_2O, 12WO_3$ scheiden sich an der Kathode schwarze Blättchen und Schüppchen aus. Dieselben sind indessen nicht als Bronze zu betrachten (da nach dem Oxydiren derselben keine Gewichtszunahme zu constatiren ist), sondern als ein Lithiumwolframiat, und zwar anscheinend $Li_2W_6O_{19}$.

1,0877 Grm. gaben, nach der Wöhler'schen Methode analysirt, 1,0652 Grm. oder 97,93 % WO_3; das würde der Verbindung: $Li_2W_6O_{19}$ entsprechen (berechnet 97,89 %).

Schmilzt man $5Li_2O, 12WO_3$ im Platintiegel[1]) und giesst die Schmelze auf Porzelanscherben aus, so sind nach dem Erkalten auf der Oberfläche des Salzes stets ähnliche

[1]) Platingefässe wurden durch Erhitzen mit Lithiumsalzen stark angegriffen.

schwarze Schüppchen und Blättchen, wie die durch Elektrolyse erhaltenen. Die schwarze Farbe scheint auch hier durch eine geringfügige Reduction veranlasst zu sein (Platin ist im rothglühenden Zustande für H durchlässig). Wendet man einen Porcellantiegel an, so ist die Farbe des geschmolzenen Salzes grün bis dunkelgrün.

Es wäre wünschenswerth, auch noch andere Elemente auf ihre Fähigkeit Wolframbronzen zu bilden, zu untersuchen. Einige Vorversuche mit Silber, Thallium, Barium habe ich bereits angestellt, und sollen diese Versuche, falls es meine Zeit erlauben sollte, später weiter fortgesetzt werden.

B. Wolframsaure Salze.

Natriumsalze.

1. $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq (oder $3Na_2O$, $7WO_3 + 16$ aq).

Dies ist das am leichtesten rein zu erhaltende saure Natriumsalz und wird daher zweckmässig als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von anderen Salzen benutzt. Man erhält es am bequemsten, wenn man genau die von Scheibler[1]) gemachten Angaben befolgt, nämlich eine Lösung von $Na_2WO_4 + 2$aq in der Siedhitze nach und nach unter Umrühren mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Schon die ersten Anschüsse sind meistens reines Salz (gefunden 14,01 und 14,05 % H_2O).

Unter den sauren Wolframiaten kommen Salze mit dem Sauerstoffverhältniss von Base zu Säure wie 1:7 [3:21] oder 1:7,2 [5:36] am häufigsten vor (Laurent's[1]) Parawolframiate). Lotz und Scheibler nehmen das Verhältniss 1:7 [$3R_2'O$, $7WO_3$], Laurent und Marignac das Verhältniss 1:7,2 ($5R_2'O$, $12WO_3$) an. Durch die Analyse lässt sich nicht leicht die eine oder andere Annahme entscheiden.

---

[1]) Dies. Journ. 83, 278.
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] 21, 54.

Z. B. berechnen sich für obiges Natriumsalz bei Annahme des Verhältnisses:

	1 : 7	1 : 7,2
Na_2O	8,87	8,61
WO_3	77,41	77,38
H_2O	13,72	14,01
	100,00	100,00

Marignac[1]) fand bei der Zusammenstellung der vorhandenen analytischen Resultate von Alkalisalzen das Verhältniss von Base zu Säure im Mittel = 1:2,403 (oder das Sauerstoffverhältniss 1:7,209). Ferner fand er, dass die entwässerten Natrium- und Kaliumparawolframiate beim Schmelzen mit trockenem Natriumcarbonat 9,98 % resp. 9,52 % CO_2 austreiben.

	Berechnete CO_2-Menge für das Verhältniss 1 : 7,2	1 : 7	Gefunden.
Natriumsalz	9,95 %	9,72 %	9,98 %
Kaliumsalz	9,47 „	9,23 „	9,52 „

Dadurch erscheint die Annahme der Zusammensetzung $5R'_2O$, $12WO_3$ (1:7,2) als gerechtfertigter. Es bleibt aber immerhin noch wünschenswerth, sich nach weiteren Beweisen für obige Zusammensetzung umzusehen.

Scheibler[2]) hat gefunden, dass sich beim Schmelzen von Natriumparawolframiat ein neues Salz von der Zusammensetzung: $Na_2W_4O_{13}$ bildet; er nimmt folgende Zersetzungsgleichung an:

$$3Na_2O,\ 7WO_3 = 2Na_2O,\ 3WO_3 + Na_2O,\ 4WO_3.$$

Ich versuchte die Zersetzungsprodukte quantitativ zu bestimmen; daraus liesse sich dann mit viel grösserer Sicherheit auf die eine oder andere Zusammensetzung schliessen.

a. Das Salz: $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq wurde geschmolzen, die Schmelze im Mörser zum gröblichen Pulver zerdrückt (nicht zerrieben) und zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser extrahirt. Die Trennung des Auslaugewassers

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **69**, 41.

[2]) Dies. Journ. **83**, 285, 286, 291.

vom Rückstand erfolgte durch vorsichtiges Dekantiren, nachdem derselbe sich klar abgesetzt hatte. Dauer der Extraktion 4 Tage. 7,8414 Grm. $5Na_2O$, $12WO_3$ ergaben 6,1023 Grm. oder 77,82 % ungelösten Rückstand. Aus dem eingedampften Extraktionswasser krystallisirte $Na_2WO_4 + 2\,aq$ heraus; die Menge des gelösten Salzes betrug 1,7331 Grm. oder 22,12 %

Also gefunden:

ungelöstes Salz	=	77,82
gelöstes „	=	22,12
		99,94

Der Rückstand erwies sich als $Na_2W_4O_{13}$ (vgl. Analyse I, S. 79). Daraus ergiebt sich aber, dass die Scheibler'sche Annahme des Zersetzungsprozesses nicht richtig sein kann, denn dann müssten 54,70 % $Na_2W_4O_{13}$ (statt 77,82 %) entstanden sein. Die Zersetzung muss nach einer der beiden Gleichungen:

α) $3(5Na_2O, 12WO_3) = 7Na_2W_4O_{13} + 8Na_2WO_4$

oder

β) $3(3Na_2O, 7WO_3) = 4Na_2W_4O_{13} + 5Na_2WO_4$

stattfinden.

Für α) berechnen sich 74,66 %, für β) 72,92 % $Na_2W_4O_{13}$.

Das Salz $Na_2W_4O_{13}$ (aus dem Versuch α) muss also noch etwas Na_2WO_4 enthalten haben, da 77,82 % (statt 74,66 %) des ersteren gefunden wurden.

b. 6,5839 Grm. $5Na_2O$, $12WO_3$ wurden vier Mal mit kaltem Wasser unter öfterem Umrühren extrahirt. Dauer der Extraktion acht Tage.

Gefunden 3,6266 Grm. oder 55,08 % ungelöstes Salz.

c. 4,1778 Grm. $5Na_2O$, $12WO_3$ wurden ganz analog b. behandelt, nur das vierte Mal statt kalten, siedendes Wasser benutzt. Dauer acht Tage. Es wurden gefunden 1,8990 Grm. oder 45,45 % Rückstand und 2,2792 Grm. oder 54,55 % gelöstes Salz.

Also gefunden:

Rückstand	=	45,45
gelöstes Salz	=	54,55
		100,00

Der Rückstand erwies sich auch als $Na_2W_4O_{13}$ (siehe Analyse II, S. 79).

Bei den folgenden Versuchen d bis f wurde das Salz $5Na_2O$, $12WO_3$ fein gepulvert und gesiebt angewandt. Nach dem Umrühren dauert dann das klare Absetzen des ungelösten Theiles ziemlich lange; deswegen dauerte das Extrahiren bei d bis f elf Tage,

d. 4,4252 Grm. des Salzes wurden fünf Mal mit kaltem Wasser behandelt. Der Rückstand betrug 1,6456 Grm. oder 37,19 %.

e. Angewandt 4,2320 Grm. Behandelt wie in d, nur wurde das fünfte Mal siedendes Wasser angewandt. Rückstand = 1,5340 Grm. oder 36,25 %.

f. 4,4316 Grm. wurden wie in e behandelt. Rückstand = 1,4652 Grm. oder 33,06 %; derselbe erwies sich auch als $Na_2W_4O_{13}$ (siehe Analyse III, S. 79).

Aus dem Ergebnisse der Versuche a bis f lassen sich eine ganze Anzahl von Folgerungen ziehen. Die Menge des Rückstandes variirte von 33,06—77,82 %; die Zusammensetzung desselben bleibt aber nichtsdestoweniger, wie die Analysen beweisen, stets dieselbe, nämlich $Na_2W_4O_{13}$. Daraus folgt, dass dies Salz je nach der Zeitdauer und anderen Umständen (Umrühren, Temperatur etc.) in grösserer oder kleinerer Menge in Lösung geht. Dass von dem beim Schmelzen gleichzeitig entstandenen Salze Na_2WO_4 (vgl. Versuch a) dem Rückstand beim Extrahiren keine Wolframsäure entzogen wird, beweist dessen stets constante Zusammensetzung; sonst müsste ein weniger saures Salz als $Na_2W_4O_{13}$ entstanden sein. Die Auslaugewässer von den Versuchen d—f wurden eingeengt, mit Chlorbarium versetzt und, nachdem sich der Niederschlag ($BaWO_4$) klar abgesetzt hatte, die Flüssigkeit abfiltrirt und auf Metawolframsäure geprüft. Es entstand in allen drei Fällen beim Zusatz von Ammoniak ein starker Niederschlag von $BaWO_4$.[1])

[1]) Bezüglich der Trennung der Wolframiate von den Metawolframiaten durch Chlorbarium vgl. die interessanten Versuche von Friedheim, Dissertation, S. 24—26.

Das Vorhandensein grosser Mengen von Metawolframiat in dem Extraktionswasser lässt sich also durch den Versuch direkt nachweisen.

Da sich die Zersetzungsprodukte nicht von einander trennen lassen, so ist es leider auch nicht möglich, wie zuerst gehofft wurde, eine definitive Entscheidung zwischen der Zusammensetzung $5R'_2O$, $12WO_3$ und der: $3R'_2O$, $7WO_3$ zu treffen. Der gefundene Prozentsatz 77,82% $Na_2W_4O_{13}$ (Versuch a) macht allerdings die Gleichung α) (S. 73) und somit die Zusammensetzung $5R'_2O$, $12WO_3$ wahrscheinlicher als β); aber in diesem Falle enthielt $Na_2W_4O_{13}$ noch geringe Mengen Na_2WO_4 und daher kann man keinen allzuhohen Werth auf diese Folgerung legen.

. .

Da das Auslaugewasser Na_2WO_4 und Natriummetawolframiat gelöst enthält (die beiden Salze sind indifferent gegen einander), so ist das von Scheibler[1] aus dem Auslaugewasser dargestellte Salz $2Na_2O$, $3WO_3 + 7$ aq, dessen Zusammensetzung übrigens Scheibler auch als fraglich hinstellt, als ein Gemenge von den beiden oben genannten Salzen zu betrachten:

$$3(2Na_2O, 3WO_3) = 5Na_2WO_4 + Na_2W_4O_{13}.$$[2]

Scheibler[3] nimmt als allgemeine Formel für die Parawolframiate:

$3R'_2O$, $7WO_3 + X$ aq an, und sagt, dass diese Formel vielleicht richtiger durch

$$2R'_2O,\ 3WO_3 + R'_2O,\ 4WO_3 + X\text{ aq}$$

wiederzugeben ist. Er stützt sich dabei auf die Zersetzungsgleichung:

$$3Na_2O,\ 7WO_3 = 2Na_2O,\ 3WO_3 + Na_2W_4O_{13}.$$

[1]) Dies. Journ. 83, 291—292.

[2]) Da zu $5Na_2WO_4$ 10 Mol. Krystallwasser und zu $Na_2W_4O_{13}$ wieder 10 Mol. H_2O gehören, so kommen auf $3(2Na_2O, 3WO_3)$ 20 Mol. H_2O, oder auf $2Na_2O$, $3WO_3$ 6,67 aq (statt 7); man sieht also, dass bei obigem Gemenge alles auf $2Na_2O$, $3WO_3$ + 7aq passen würde.

[3]) A. a. O. S. 284.



Da aber erwiesen, dass der Prozess nicht in dieser Weise verläuft, so ist auch die Formel:

$$2R'_2O,\ 3WO_3 + R'_2O,\ 4WO_3 + X\ aq$$

nicht zulässig.

Marignac[1]) giebt an, dass wenn man das Salz $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq nur bis zu dunkler Rothgluth erhitze, beim Ausziehen mit Wasser ein Rückstand verbleibe, der mindestens auf 1 Mol. Na_2O: 5 Mol. WO_3 enthält. Ich kann Marignac's Angaben vollkommen bestätigen (vgl. S. 81).

Scheibler[2]) fand, dass das parawolframsaure Natrium durch Erhitzen auf 300° fast alles Wasser verliert, ohne seine Löslichkeit einzubüssen. Es schien mir wünschenswerth zu untersuchen, ob alsdann nicht doch schon eine Zersetzung eintrete. Metawolframsäure konnte jedoch in der Lösung des entwässerten Salzes nicht nachgewiesen werden. Beim Auflösen von $5Na_2O, 12WO_3$ tritt eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein.

Verhalten des Salzes $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck.

Schon nach längerem Kochen der Lösung des obigen Salzes findet nach Marignac[3]) folgende Zersetzung statt:

$$\gamma)\quad 5(5Na_2O, 12WO_3) = 8(3Na_2O, 7WO_3) + Na_2W_4O_{13}.$$

Ferner giebt Marignac[4]) an, dass das entstandene Salz $3Na_2O, 7WO_3 + 21$ aq beim Umkrystallisiren sich in folgender Weise zersetze:

$$\delta)\quad 7(3Na_2O, 7WO_3) = 4(5Na_2O, 12WO_3) + Na_2WO_4.$$

Wenn diese Umstände beachtet werden, so erscheint es als keine unwahrscheinliche Annahme, dass sich das Salz

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 69, 42.
[2]) Dies. Journ. 83, 285.
[3]) A. a. O. S. 43, 46—49.
[4]) A. a. O. S. 48—49.

$5 Na_2O$, $12 WO_3 + 28$ aq durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in Na_2WO_4 und metawolframsaures Natrium als Endprodukte zersetzen würde. Es würde dann auch hier die für die Zersetzung durch das Schmelzen anzunehmende Gleichung α) (S. 73) gelten.

Im Versuch a. wurden 2,9720 Grm. und im Versuch b. 2,4475 Grm. $5 Na_2O$, $12 WO_3 + 28$ aq während fünf Stunden mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Die Lösung wurde darauf mit $BaCl_2$ versetzt und nach 12 Stdn. der Niederschlag abfiltrirt, geglüht und gewogen. Derselbe wurde als $BaWO_4$ betrachtet; so lange sich aber noch unzersetztes parawolframsaures Natrium in Lösung befindet, ist dies nicht ganz gerechtfertigt, da neben $BaWO_4$ auch etwas $2 Na_2O$, BaO, $7 WO_3$ (Scheibler[1])) ausfallen könnte. Die gefundenen Zahlen werden deshalb wahrscheinlich etwas zu niedrig ausgefallen sein, aber immerhin doch ein Bild von dem Zersetzungsvorgang geben. Es wurden gefunden bei a. 2,2400 Grm. oder 75,37 % und bei b. 1,7800 oder 72,72 % $BaWO_4$ (Prozente vom Gewicht des Natronsalzes). Nimmt man an, dass aus dem Natriumsalze alle Wolframsäure als $BaWO_4$ ausgefallen sein würde, so müssten 128,43 % $BaWO_4$ entstehen. Man sieht also, dass jedenfalls ein grosser Theil des Salzes in Metawolframiat übergeführt ist. In dem Filtrate von $BaWO_4$ konnte auch das Vorhandensein von Metawolframsäure direkt nachgewiesen werden. Hätte die Zersetzung nach Gleichung α) (S. 73) stattgefunden, so wären aber nur 28,53 % $BaWO_4$ entstanden. Die Zersetzung ist also offenbar noch nicht vollendet gewesen, sondern ungefähr in der Mitte zwischen der Gleichung γ) (S. 76; berechnet 115,95 % $BaWO_4$) und α) (berechnet 28,53 % $BaWO_4$) stehen geblieben.

Wahrscheinlich wird aber bei längerer Zeitdauer und vielleicht auch höherer Temperatur die Zersetzung eine vollständige, und würde dann die Gleichung α) gelten.

---

[1]) Dies. Journ. 83, 295—297.

2. $Na_2W_4O_{13}$.

(Vgl. auch S. 72—75).

Scheibler[1]) giebt an, dass das Natriumtetrawolframiat in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ganz unlöslich ist; dass dem nicht so ist, beweisen die Versuche b—f (S. 73 bis 74); so entsteht aus $Na_2W_4O_{13}$ auch bei gewöhnlicher Temperatur durch allmähliche Aufnahme der Elemente von Wasser Natriummetawolframiat. Uebrigens fand auch Scheibler[2]) dass sich das Salz mit Wasser auf 110—120° erwärmt zu Natriummetawolframiat löst. Friedheim[3]) widerspricht dieser Angabe insofern, als er behauptet, dass bei 110—120° ein gewöhnliches Wolframiat in Lösung ginge. Ich wiederholte deshalb die Versuche und kann Scheibler's Angabe bestätigen. Als zwei Proben von $Na_2W_4O_{13}$ (nicht geglüht!) 5 Stdn. mit Wasser auf 135° erhitzt wurden, hatte sich der grösste Theil des Salzes gelöst. Die Flüssigkeit gab mit Salzsäure gekocht nur einen ganz unbedeutenden Niederschlag; dieselbe enthielt fast nur Natriummetawolframiat. Anders gestaltet sich allerdings der Versuch, wenn man geglühtes Natriumtetrawolframiat anwendet. Bei dreistündigem Erhitzen auf 150° hatte sich in diesem Falle nur ein kleiner Theil des Salzes aufgelöst. In der Flüssigkeit befand sich neben viel gewöhnlicher Wolframsäure auch etwas Metawolframsäure. Durch das Glühen wird $Na_2W_4O_{13}$ offenbar schon zersetzt. Einer mündlichen Mittheilung zufolge hat Friedheim sehr scharf getrocknetes Salz, welches also wohl auch schon zersetzt war, angewandt.

Schmilzt[4]) man Natriumtetrawolframiat so bleibt nach dem Ausziehen mit Wasser das Salz $Na_2W_8O_{25}$ zurück (S. 82); wahrscheinlich findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt:

---

[1]) Dies. Journ. **83**, 291.

[2]) A. a. O. S. 302.

[3]) Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B., 1882, S. 28.

[4]) Das Schmelzen wurde in einer kleinen Platinschale mit Platindeckel bei heller Rothgluth vorgenommen.

$$7\,Na_2W_4O_{13} = 4\,Na_2WO_4 + 3\,Na_2W_8O_{25}.$$

Natriumtetrawolframiat hält kleine Mengen Wasser sehr fest gebunden; z. B. enthielt eine Probe nach längerem Trocknen bei 185° immer noch 0,77 % H_2O.

Analysen:

I. 1,6302 Grm. $Na_2W_4O_{13}$ lieferten 1,5245 Grm. oder 93,51 % WO_3.
II. 1,3238 „ lieferten 1,2373 Grm. oder 93,47 % WO_3.
III. 1,1428 „ gaben 1,0750 Grm. oder 94,07 % WO_3.

Berechnet für $Na_2W_4O_{13}$		Gefunden. I.	II.	III.
Na_2O	= 6,26	—	—	—
WO_3	= 93,74	93,51	93,47	94,07
	100,00			

Das Salz $Na_2W_4O_{13}$ war bisher der einzige, bekannte Körper, welcher als Zersetzungsprodukt durch Schmelzen eines sauren Wolframiats auftrat. Es lag nun nahe, auch andere Salze als das Natriumparawolframiat auf ihre Schmelzprodukte zu untersuchen.

3. $Na_2W_2O_7$ (Na—O—WO_2—O—WO_2—O—Na).

Schmilzt man das Gemenge $Na_2O + 2WO_3$, so erhält man nach dem Erkalten eine Masse, die fast nur aus langen nadelförmigen Krystallen besteht; nach sehr langsamer Abkühlung können die Krystalle bis ca. 10 Mm. lang und ca. 1 Mm. stark erhalten werden. Durch oftmaliges Behandeln mit kochendem Wasser lösten sich nur geringe Mengen von Wolframiat (anscheinend Na_2WO_4) auf, und schliesslich zerfiel die Masse in die einzelnen Kryställchen.

Analysen:

I. 1,8161 Grm. lieferten 1,6040 Grm. oder 88,32 % WO_3 und 0,4870 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,2127 Grm. oder 11,70 % Na_2O.

II. 0,9980 Grm. desselben Salzes, wie in I, lieferten 0,8800 Grm. oder 88,18 % WO_3 und 0,2700 Grm. Na_2SO_4, entsprech. 0,1179 Grm. oder 11,82 % Na_2O.

III. 1,2435 Grm. eines Salzes in grossen Krystallen lieferte 1,1008 Grm. oder 88,52 % WO_3.

Berechnet für $Na_2W_2O_7$.		Gefunden. I.	II.	III.
Na_2O	11,79	11,70	11,82	—
WO_3	88,21	88,32	88,18	88,52
	100,00	100,02	100,00	

Das Salz ist also zweifellos als Natriumbiwolframiat anzusprechen.

Es löst sich, wenn es einige Stunden mit Wasser auf 130—150° erhitzt wird, leicht und vollständig auf. Die alkalisch reagirende Lösung ist sowohl durch freiwilliges Verdunsten an der Luft, als auch über Schwefelsäure nicht zum Krystallisiren zu bringen; es resultiren blumenkohlartige Massen. In der Lösung ist neben gewöhnlicher Wolframsäure auch viel Metawolframsäure nachzuweisen. Wahrscheinlich findet daher beim Erhitzen mit Wasser folgender Prozess statt:

$$3\,(Na_2W_2O_7) = 2\,Na_2WO_4 + Na_2W_4O_{13}.$$ [1]

Es ist bekannt, dass Berzelius, Anthon, Marguerite, Riche etc. die Parawolframiate für zweifach saure Salze hielten, eine Ansicht, welche aber durch die Untersuchungen von Lotz, Scheibler, Marignac etc. widerlegt ist. Dass man aber durch Schmelzen von $Na_2WO_4 + WO_3$ ein wasserfreies Natriumbiwolframiat erhalten könne, ist, so viel ich weiss, noch nicht bekannt. Zwar giebt Malaguti[2]) an, er habe Natriumbiwolframiat dargestellt, indem er in geschmolzenem, normalen Natriumwolframiat so viel Wolframsäure aufgelöst habe, dass der Sättigungspunkt nicht ganz erreicht war. Nach dem Ausziehen mit Wasser seien dann unlösliche, weisse Flitterchen (paillettes) zurückgeblieben, die Malaguti, ohne eine Analyse anzustellen, als Natriumbiwolframiat betrachtet. Da aber der Sättigungspunkt nur von der Temperatur abhängt (je höher die Temperatur,

---

[1]) Das von Scheibler als $2\,Na_2O, 3\,WO_3 + 7\,aq$ beschriebene Salz krystallisirt auch in blumenkohlartigen Massen; dasselbe ist höchst wahrscheinlich ebenfalls ein Gemenge von $Na_2WO_4 + 2\,aq$ und $Na_2W_4O_{13} + 10\,aq$ (vgl. S. 75).

[2]) Ann. Chim. Phys. [2] 60, 288.

desto mehr WO_3 wird gelöst) und Malaguti sein Salz als aus weissen Flitterchen bestehend angiebt, so scheint es mir vielmehr $Na_2W_4O_{13}$ oder auch $Na_2W_5O_{16}$ gewesen zu sein.

Interessant ist es, dass Svanberg und Struve und ferner Ullik auf ganz analoge Weise, wie es oben für das Wolfram angegeben, auch beim Molybdän das Salz $Na_2Mo_2O_7$ dargestellt haben.[1])

4. $Na_2W_5O_{16}$.

Schmilzt man ein Gemisch von $Na_2WO_4 + 2WO_3$, so ist nach dem Erkalten die Oberfläche von stark glänzenden Schüppchen und Blättchen bedeckt. Nach oftmals wiederholtem Auskochen erhält man dann ein Salz in Schüppchen und Blättchen, welches — durch ganz geringfügige Reduction oberflächlich verändert — meist einen schwachen bläulichen Farbenton besitzt. Dem Salze kommt die Zusammensetzung: $Na_2W_5O_{16}$ zu. Auch als Natriumparawolframiat so weit erhitzt wurde, dass nur ein kleiner Theil desselben eben zu schmelzen anfing, so blieb nach dem Ausziehen des nicht geschmolzenen Theiles mit Wasser ein weisses, pulverförmiges Salz zurück, welchem die obige Zusammensetzung zukam (vgl. S. 76 und Analyse III).

Analysen:

I. 2,0715 Grm. eines Salzes aus $Na_2WO_4 + 2WO_3$ gaben 1,9712 Grm. oder 95,16 % WO_3 und 0,2262 Grm. Na_2SO_4, entsprech. 0,0988 Grm. oder 4,77 % Na_2O.

II. 1,7685 Grm. desselben Salzes, wie in I, lieferten 1,6855 Grm. oder 95,30 % WO_3 und 0,1873 Grm. Na_2SO_4, entsprech. 0,0818 Grm. oder 4,63 % Na_2O.

III. 0,6868 Grm. (erhalten aus $5Na_2O, 12WO_3 + 28aq$) lieferten 0,6506 Grm. oder 94,73 % WO_3.

Berechnet für $Na_2W_5O_{16}$.		Gefunden. I.	II.	III.
WO_3	= 94,93	95,16	95,30	94,73
Na_2O	= 5,07	4,77	4,63	—
	100,00	99,93	99,93	

Als das Salz $Na_2W_5O_{16}$ 3 Stdn. lang mit Wasser auf 150° erhitzt wurde, hatte sich nur ein kleiner Theil des-

[1]) Vgl. Gmelin-Kraut, 6. Aufl. Bd. 2, 2. Abth. S. 209.

selben gelöst. In der schwach sauer reagirenden Flüssigkeit war neben etwas gewöhnlicher Wolframsäure viel Metawolframsäure nachzuweisen.

5. $Na_2W_8O_{25}$.

Schmilzt man metawolframsaures Natrium in bedeckter Platinschale bei heller Rothgluth im oxydirenden Theil der Flamme, so erhält man nach dem Erkalten eine aus stark glänzenden Schüppchen und Blättchen bestehende Krystallmasse, welche — in Folge geringfügiger Reduction — oft schwach bläulich gefärbte Stellen enthält. Ganz ebenso verhält sich das wasserfreie Salz $Na_2W_4O_{13}$ (vgl. S. 78).

Beim Auslaugen mit Wasser lösen sich beträchtliche Quantitäten von gewöhnlichen wolframsauren Salzen auf und als Rückstand bleiben Schüppchen und Blättchen, denen obige Zusammensetzung zukommt. Ich glaube, folgende Zersetzungsgleichung annehmen zu dürfen:

$$7\,Na_2W_4O_{13} = 4\,Na_2WO_4 + 3\,Na_2W_8O_{25}.$$

Das Salz $Na_2W_8O_{25}$ wird von Säuren und Alkali sehr schwer angegriffen.

Analysen:

Das Aufschliessen geschah durch Schmelzen mit Natriumcarbonat oder Barythydrat; auch im letzteren Falle wurde auf die Natronbestimmung verzichtet, da sie bei der geringen Menge des vorhandenen Natriums und bei der grossen Menge des auszuwaschenden Bariumsulfats doch nicht allzu genau ausgefallen wäre.

I. 1,0014 Grm. eines Salzes, erhalten aus Natriummetawolframiat, lieferten nach dem Schmelzen mit Na_2CO_3 0,9690 Grm. oder 96,78% WO_3.

II. 1,2660 Grm. desselben Salzes, wie in I, lieferten, ebenso behandelt, 1,2249 Grm. oder 96,76 % WO_3.

III. 1,7034 Grm. eines Salzes, dargestellt aus $Na_2W_4O_{13}$, lieferten mit Barythydrat geschmolzen, 1,6516 Grm. oder 96,92 % WO_3.

Berechnet für $Na_2W_8O_{25}$.		Gefunden. I.	II.	III.
Na_2O	3,24	—	—	—
WO_3	96,76	96,78	96,76	96,92
	100,00			

Man darf annehmen, dass auch die den vorigen analog zusammengesetzten Salze $Na_2W_3O_{10}$, $Na_2W_6O_{19}$, $Na_2W_7O_{22}$ etc. existiren.[1]) Interessant ist, dass Zettnow[2]) die Wolframsäurehydrate $H_2W_2O_7$, $H_2W_3O_{10}$, $H_2W_4O_{13}$ dargestellt hat; dieselben sind vielleicht als mit den beschriebenen Salzen analog zusammengesetzt aufzufassen, z. B.

$$H{-}O{-}WO_2{-}O{-}WO_2{-}OH;$$

dieser Säure würde das Salz

$$Na{-}O{-}WO_2{-}O{-}WO_2{-}O{-}Na$$

entsprechen etc.

Bemerkungen zu den Lefort'schen Angaben über neu dargestellte Wolframiate.

In neuerer Zeit hat Lefort[3]) sehr ausführliche Arbeiten über Wolframiate veröffentlicht. Er beschreibt eine grosse Anzahl neu dargestellter Salze, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:

$$R'_2W_2O_7 + X\ aq\ \text{(Biwolframiate)}$$

oder

$$R'_2W_3O_{10} + X\ aq\ \text{(Triwolframiate)}$$

oder endlich

$$R'_2W_2O_7 + R'_2W_3O_{10} + X\ aq = 2R'_2O,\ 5WO_3 + X\ aq.$$

Er hat diese Salze erhalten durch Einwirkung von Essigsäure auf die normalen Wolframiate.

Da bis jetzt noch Niemand die Lefort'schen Angaben controlirt hat, so hielt ich es nicht für überflüssig, wenigstens einige der von demselben beschriebenen Salze darzustellen und zu untersuchen.

Titrirt man eine mit Lackmus versetzte Lösung von $Na_2WO_4 + 2\ aq$ mit Essigsäure bis zur sauren Reaction, so entspricht nach Lefort die Menge der dazu verbrauchten Säure ungefähr der Gleichung:

$$2Na_2WO_4 + 2CH_3CO_2H = Na_2W_2O_7 + 2CH_3CO_2Na + H_2O.$$

Schon aus diesem Grunde — meint Lefort — sei es

[1]) Durch Schmelzen des Gemisches $Na_2WO_4 + 1{,}2WO_3$ konnte das Salz $Na_2W_3O_{10}$ nicht erhalten werden.

[2]) Pogg. Ann. **130**, 46, 47.

[3]) Ann. Chim. Phys. [5] **9**, 93; **15**, 321; **17**, 470; **25**, 200.

wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung der Essigsäure ein Natriumbiwolframiat entstehe.

Ich wollte die Titrationsversuche auch wiederholen, es zeigte sich aber, dass man nur ganz ungenaue Zahlen bekommen kann, denn $Na_2WO_4 + 2$ aq reagirt nur in ziemlich concentrirter Lösung alkalisch; als 8,8676 entwässertes Salz in einem Liter Wasser gelöst war, wurde Phenolphtalein durch die Lösung nicht geröthet und ebenso Lackmus kaum noch gebläut.

Das Salz $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq reagirt schwach sauer, denn wenn seine Lösung mit Phenolphtalein versetzt wird, so gehören stets einige Tropfen Kalilauge dazu, um die rothe Farbe hervorzurufen; bei der Titration von Na_2WO_4 wird also jedenfalls schon vor vollständiger Ueberführung des Natriumwolframiates in das parawolframsaure Natrium saure Reaktion eintreten, ob aber genau dann, wenn das Salz $Na_2W_2O_7$ anzunehmen wäre, ist mindestens schwer zu entscheiden.

Das Natriumbiwolframiat ($Na_2W_2O_7 + 6H_2O$), welches Lefort als Ausgangsprodukt für die meisten übrigen Bi- und Triwolframiate benutzt, kann nach ihm mit leichter Mühe erhalten werden, wenn man eine gesättigte Lösung von $Na_2WO_4 + 2$ aq mit Eisessig bis zur sauren Reaction versetzt. Nach 1—2 Tagen sind eine grosse Menge langer prismatischer Krystalle angeschossen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren das obige Salz rein liefern sollen. Ich habe das Salz zweimal genau nach Lefort's Angaben darzustellen versucht, aber beide Male die Verbindung $5Na_2O, 12WO_3 +$ 28 aq erhalten.

	Berechnet für $Na_2W_2O_7 + 6H_2O$.	Berechnet für $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Na_2O	= 9,80	8,61	8,58	—
WO_3	= 73,19	77,38	77,13	77,37
H_2O	= 17,01	14,01	14,19	14,04
	100,00	100,00	99,90	

Ebenso ist es mir nicht gelungen das Kaliumsalz $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$ darzustellen; auch hier erhielt ich $5K_2O, 12WO_3 + 11H_2O$ (siehe S. 88, 89).

$2 Na_2O, 5WO_3 + 11 aq$ wird nach Lefort erhalten, wenn eine gesättigte Lösung von $Na_2WO_4 + 2 aq$ in überschüssigen Eisessig gegossen wird. In seiner ersten Veröffentlichung[1]) hält Lefort dies Salz für identisch mit dem von Marignac[2]) dargestellten Salze von der gleichen Formel. In seiner neuesten Veröffentlichung[3]) dagegen nimmt Lefort an, dass seine Salze $2R'_2O,5WO_3 + X aq$ identisch mit den Parawolframiaten seien,[4]) er adoptirt aber nicht die Formel $3R'_2O, 7WO_3 + X aq$, erstens weil die Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung nur gering seien, und er zweitens die Salze als $R'_2W_2O_7 + R'_2W_3O_{10} + X aq$ auffasse. Hierauf ist folgendes zu erwiedern: auch Persoz[5]) hatte schon früher für die Parawolframiate die Formel $2R'_2O, 5WO_3 + X aq$ aufgestellt; Marignac[6]) hat hierauf eine Entgegnung geschrieben, auf welche ich auch verweisen kann, denn sie passt auch für Lefort. Schliesslich will ich noch bemerken, dass man $3R_2O, 7WO_3 + X aq$ auch, wie folgt, formuliren kann: $2R'_2W_2O_7 + R_2W_3O_{10} + X aq$, dass man also die Parawolframiate auffassen könnte als Doppelsalze von Bi- und Triwolframiat.

$Na_2W_3O_{10} + 4H_2O$ (Natriumtriwolframiat) stellt Lefort dar durch tropfenweises Eingiessen einer concentrirten Lösung von $Na_2W_2O_7 + 6H_2O$ in siedenden Eisessig. Lässt man die Flüssigkeit alsdann bei 4—5° ruhig stehen, so bilden sich zwei Schichten; die untere syrupartige ist das Salz.

Nach Scheibler[7]) erhält man, wenn eine gesättigte Lösung von Natriumparawolframiat mit concentrirter Essigsäure im grossen Ueberschuss versetzt wird, auch eine

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **9**, 97.

[2]) Das. [3] **69**, 50.

[3]) Das. [5] **25**, 207.

[4]) Lefort spricht allerdings nur vom Natriumsalz; natürlich muss man aber daraus schliessen, dass er die obige Formel für alle Parawolframiate annimmt.

[5]) Ann. Chim. Phys. [4] **1**, 93.

[6]) Das. [4] **3**, 70, 71.

[7]) Dies. Journ. **83**, 302.

schwere, syrupdicke, fettartige Schicht, die er als unreines Natriummetawolframiat betrachtet.

Es scheint mir in der That, dass man wenig Garantie für die Reinheit eines solchen syrupartigen Salzes hat. Die übrigen Triwolframiate (mit Ausnahme von $K_2W_3O_{10} + 2H_2O$) hat Lefort[1]) aus dem Natriumsalz durch Zersetzung mit den betreffenden Acetaten dargestellt. Er beschreibt eine ganze Anzahl, sagt aber, dass er meistens 5—6 Wolframsäurebestimmungen machen musste, ehe er Zahlen erhielt, welche mit der Theorie übereinstimmen.[2]) Da man nicht annehmen kann, dass Lefort 5—6 fehlerhafte Analysen gemacht hat, so muss er es diese 5—6 Mal mit Gemengen zu thun gehabt haben; aber dann ist es gewiss auch nicht unwahrscheinlich anzunehmen, dass er auch das siebente Mal ein Gemenge vor sich gehabt hat und dieses zufällig das Verhältniss von Base zur Säure = 1 : 3 hatte.

Schliesslich will ich noch einige Punkte aus dem Lefort'sche Arbeiten erwähnen, deren Richtigkeit angezweifelt werden kann.

In seiner ersten Veröffentlichung[3]) sagt Lefort, dass er die zu analysirenden Salze meist auf dem Wasserbade trocknete; dann soll nur das mechanisch gebundene Wasser (l'eau d'interposition) entweichen.

In seiner zweiten Veröffentlichung[4]) sagt er: „disons néanmoins, que pour le dosage de l'eau tous nos nouveaux sels ont été exposés suffisament audessus de l'acide sulphurique et de chaux, et que c'est avec leur eau de constitution qu'il a été procédé au dosage de l'acide tungstique."

Man kann aber sowohl beim Erhitzen auf 100° (Wasserbad) als auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure nicht a priori annehmen, dass dabei Wasser in ganzen Molekülen entweicht. Lefort kann also nach vorhergehendem Trocknen nicht mit Sicherheit erwarten, dass die alsdann gefundene

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 17, 470.
[2]) Das. 17, 474, Anmerkung.
[3]) Das. [5] 9, 97, Anm.
[4]) Das. [5] 15, 324.

Wassermenge im einfachen Verhältniss zu der Menge der Wolframsäure und der Base stehe. Z. B. verliert $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq über Schwefelsäure 9 %, bei 100° 10—11 % seines Wassers (Scheibler); ferner entweichen bei 100° aus $5Am_2O$, $12WO_3 + 5H_2O$ im Mittel 1,11 %, aus $5Am_2O$, $12WO_3 + 11H_2O$ 3,87 % Wasser (Marignac); alle diese Wassermengen stehen nicht im einfachen Verhältniss zu derenigen Menge, welche im Salz überhaupt vorhanden ist.

Lefort hat sich auch mit der Untersuchung normaler Wolframiate befasst. Fehlerhaft sind die Berechnung und die Analysen (wenn nicht ein Gemenge vorlag) von $PbWO_4$. Lefort[1]) schreibt:

	Theorie.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
WO_3	58	58,74	58,16
PbO	42	41,26	41,84
	100	100,00	100,00

Es berechnen sich aber 49,01 % PbO und 50,99 % WO_3.

Zu bedauern ist es ferner, dass (ausser bei den Natrium- und Kaliumsalzen) die Base fast immer nur durch Differenz bestimmt wurde.

Zum Schluss dieser Bemerkungen will ich noch erwähnen, dass ich bis jetzt noch nicht definitiv bezweifeln will, es sei überhaupt möglich, die Bi- und Triwolframiate nach Lefort's Angaben zu erhalten, denn dazu reicht die Anzahl meiner Versuche nicht aus. Wohl aber würde ich es für sehr wünschenswerth halten, wenn die Lefort'schen Angaben auch von anderer Seite auf ihre Richtigkeit geprüft würden.

Kaliumsalze.

1. $5K_2O$, $12WO_3 + 11H_2O$ (oder $3K_2O$, $7WO_3 + 6H_2O$).

Die Analysen von Scheibler[2]) und Marignac[3]) beweisen zur Genüge, dass dem Kaliumparawolframiat die

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 15, 351.
[2]) Dies. Journ. 83, 293.
[3]) Ann. Chim. Phys. [3] 69, 35.

obige Zusammensetzung zu kommt. Allerdings gab Riche[1]) dem Salze, welches er durch Einleiten von CO_2 in eine Lösung von K_2WO_4 erhielt, die Formel $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$. Da Riche aber immer die Marguerite'sche Methode (Anwendung von H_2SO_4 zur Zersetzung) ohne die nöthigen Vorsichtsmassregeln anwandte, so wird es erklärlich, warum seine Analysen fast nie mit denen der übrigen Autoren übereinstimmen. Marignac stellte das Salz auch vermittelst Kohlensäure dar und fand für dasselbe stets die obige Zusammensetzung. In neuerer Zeit will nun Lefort[2]) auch auf anderem Wege ein Salz von gleicher Zusammensetzung, wie sie Riche angiebt, gefunden haben, und hält diese für richtig, Marignac's Resultate dagegen für falsch, weil derselbe rohes K_2WO_4 angewandt haben sollte.

Ich glaube zwar ganz sicher, dass die von Marignac dargestellten und zu der Analysen verwandten Salze rein waren, da das Kaliumsalz durch seine Schwerlöslichkeit verhältnissmässig leicht rein zu erhalten ist, nichtsdestoweniger habe ich es versucht, genau nach Lefort's Angaben ein Salz darzustellen und zu analysiren. Versetzt man eine concentrirte Lösung von K_2WO_4 mit Eisessig, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher nach Lefort $K_2O, 2WO_3 + 2H_2O$ sein soll. Löst man denselben in kochendem Wasser, so soll $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$ auskrystallisiren.

Das von mir auf diese Weise dargestellte Salz war schon dem Aeusseren nach nicht von $5K_2O, 12WO_3 + 11$ aq zu unterscheiden, und auch die Analyse bestätigte diese Zusammensetzung:

	Berechnet für $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$.	Berechnet für $5K_2O, 12WO_3 + 11H_2O$.	Gefunden.
K_2O	15,40	13,62	—
WO_3	75,78	80,65	80,44
H_2O	8,82	5,73	5,56
	100,00	100,00	

(Vgl. S. 84.)

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 50, 51.

[2]) Das. [5] 9, 93.

Ich habe nun noch zum Ueberfluss das Kaliumsalz nach den verschiedensten Methoden dargestellt und konnte stets die Zusammensetzung: $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq für dasselbe bestätigen (gefunden $H_2O = 5{,}65$; 5,63; 5,50; 5,45; 5,55). Dampft man die Mutterlauge mehrmals ein, so konnten beim dritten oder vierten Anschuss stets lange feine Nädelchen bemerkt werden; der fünfte Anschuss bestand fast nur aus denselben; da die Mutterlauge stets Metawolframsäure enthält, so sind diese Nädelchen vielleicht $K_2W_4O_{13} + 5$ aq (Marignac[1])). Riche giebt an, dass das Kaliumparawolframiat bei 120° noch kein Wasser verliert; das ist aber entschieden ein Irrthum. Schon bei 100° verlor das Salz im Mittel 1,44% Wasser (¼ von der Gesammtmenge des Wassers). Nach längerem Erwärmen auf 200° enthält es noch ca. 1% Wasser.

Lässt man K_2WO_4 längere Zeit an der Luft liegen, so nimmt es eine bedeutende Menge CO_2 auf, während ein säurereicheres wolframsaures Kalium entsteht. Durch Kochen der Masse mit Wasser entweicht dann viel CO_2, indem wieder K_2WO_4 gebildet wird. Nach wiederholtem Ausziehen mit kaltem Wasser bleiben Rückstände ungelöst, welche Gemenge verschiedener Salze zu sein scheinen; die Analysen ergaben ein Mal die Zusammensetzung: $3K_2O$, $4WO_3 + 5$ aq, bei einem zweiten Produkte dagegen: $5K_2O$, $6WO_3 + 8$ aq.

Die Schmelzprodukte des Kaliumparawolframiates sind noch nicht untersucht worden; ich hielt es nicht für überflüssig diese Untersuchung auszuführen. Merkwürdigerweise sind diese Resultate nicht denen beim Natriumsalz analog. Durch Schmelzen und Extrahiren mit Wasser wurden stets Rückstände erhalten deren Zusammensetzung durch die Formel $5K_2O$, $14WO_3$ wiedergegeben wird. Man erhält auch aus $K_2WO_4 + WO_3$ und $K_2WO_4 + 2WO_3$ beim Schmelzen und Extrahiren mit Wasser Rückstände von der Formel $5K_2O$, $14WO_3$ (Analysen siehe S. 91).

Die Zersetzung des Kaliumparawolframiats wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 69, 60,61.

$$9K_{10}W_{12}O_{41} = 7K_{10}W_{14}O_{47} + 10K_2WO_4.$$

Dass K_2WO_4 entsteht, ergiebt sich aus mehreren Thatsachen. Zunächst wird die schwach grünlich gefärbte, etwas krystallinische Schmelze beim Liegen an der Luft feucht, eine Eigenschaft die K_2WO_4 besitzt; durch Ausziehen mit kaltem Wasser wird bei nicht zu langer Extractionsdauer nur K_2WO_4 aufgelöst (gefunden 71,23 % WO_3; berechnet 71,17 %). Von absolutem Alkohol wird nichts gelöst. Bei langer Extractionsdauer und Anwendung von siedendem Wasser erhält man aus dem Filtrat auch Krystalle von $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq. Das rührt davon her, dass $5K_2O$, $14WO_3$ in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, in kochendem Wasser dagegen schon merklich löslich ist (vielleicht auch dadurch zersetzt wird). Aus letzterem Grunde, und auch weil man stets (sogar bei Anwendung von Doppelfiltern etc.) milchige Filtrate erhält, haben die Versuche die Zersetzungsprodukte quantitativ zu bestimmen keine gut übereinstimmenden Resultate geliefert. Es wurden gefunden 84,49 %, 84,85 % und 86,99 % $5K_2O$, $14WO_3$; als versucht wurde das Auslaugewasser durch Decantiren vom Rückstand zu befreien, musste die Extraction über zwei Wochen dauern, da sich $5K_2O$, $14WO_3$ nur sehr schwer absetzt; der Rückstand betrug jetzt nur 66,19 % und beim Eindampfen der Auslaugewässer schieden sich beträchtliche Mengen von $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq aus.

Die zuerst angeführten Zahlen (84,49—86,99) sprechen allerdings für Annahme der Zusammensetzung $3K_2O$, $7WO_3 + 6$ aq, denn nach der Zersetzungsgleichung:

$$9K_6W_7O_{21} = 4K_{10}W_{14}O_{47} + 7K_2WO_4$$

berechnen sich 86,89 % $5K_2O$, $14WO_3$, aus oben stehender Gleichung aber 88,87 %.

Indessen geht aus dem schon oben Gesagten hervor, dass die Zahlen etwas zu klein sein werden, und denselben deswegen als Entscheidungsmittel zwischen den beiden Formeln:

$3K_2O$, $7WO_3 + 6$ aq und
$5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq

kein allzu hoher Werth beizulegen ist.

Vorläufig halte ich die Formel:

$$5R'_2O, 12WO_3 + X\ aq$$

für diejenige, durch welche die Zusammensetzung der Parawolframiate ausgedrückt wird.

Metawolframsäure konnte in den Auslagewässern nicht nachgewiesen werden.

2. $K_{10}W_{14}O_{47}$ ($5K_2O$, $14WO_3$).

Ausser dem S. 89—90 schon Gesagten seien hier nur noch die Analysen beigefügt.

I. 1,f064 Grm. lieferten 1,4030 Grm. oder 87,34 % WO_3.

II. 2,0160 Grm. eines anderen Salzes gaben 1,7705 Grm. oder 87,33 % WO_3 und 0,4780 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,2581 Grm. oder 12,80 % K_2O.

III. 1,6010 Grm. desselben Salzes, wie in II, gaben 1,3945 Grm. oder 87,10 % WO_3 und 0,3740 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,2020 Grm. oder 12,62 % K_2O.

IV. 2,4615 Grm. eines dritten Salzes gaben 2,1520 Grm. oder 87,42 % WO_3 und 0,5910 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,3191 Grm. oder 12,56 % K_2O.

Zu den Analysen I—IV wurden aus $5K_2O$, $12WO_3 + 11 aq$ dargestellte Salze verwendet.

V. 1,5123 Grm. eines Salzes aus $K_2WO_4 + WO_3$ lieferten 1,3235 Grm. oder 87,51 % WO_3.

VI. 0,7031 Grm. desselben Salzes, wie in V, lieferten 0,6132 Grm. oder 87,21 % WO_3.

VII. 2,1248 Grm. eines Salzes, erhalten aus $K_2WO_4 + 2WO_3$, lieferten 1,8553 Grm. oder 87,31 % WO_3.

Berechnet für		Gefunden.					
$5K_2O, 14WO_3$.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
K_2O = 12,65	—	12,80	12,62	12,56	—	—	—
WO_3 = 87,35	87,34	87,33	87,10	87,42	87,51	87,21	87,31
100,00		100,13	99,72	99,98			

Ebenso wie sich das Kalium in der Bronzebildung dem Natrium wenig analog verhält, ist es auch hier bei den Schmelzprodukten der Fall.

3. $K_2W_8O_{25}$. (Vgl. S. 59, 64).

Bei der Elektrolyse von $K_2O + 3WO_3$ scheiden sich an der Kathode schöne, dunkelblaue, roth schimmernde Prismen

aus (anscheinend hexagonale Säulen mit Endfläche). Um die Krystalle von der sie einschliessenden bläulich gefärbten Grundmasse zu befreien, ist eine mehrmalige Behandlung mit Alkali (am besten K_2CO_3) und Säure nöthig. Aber leider erweisen sich die Krystalle als nicht so beständig wie die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$ und zerfallen während der Reinigung in kleine Bruchstücke. Unter dem Mikroskope erkennt man zwar immer noch in einigen Stücken hexagonale Säulen, aber sieht auch, wie stark sie zerfressen und angegriffen sind. Nach der Reinigung erhält man ein vollkommen homogenes, glänzendes Produkt, welches höchstens Spuren von $K_2W_4O_{12}$ enthält. Die Farbe variirte von schwarzblau bis dunkelstahlgrau. Das Pulver ist schmutzig grün gefärbt. Bei einem Produkt blieb das Gewicht nach dem Oxydiren ganz unverändert; von einem zweiten nahmen 1,2340 Grm. nach dem Oxydiren um 0,0004 Grm. oder 0,03 % zu. Es ist nicht möglich eine Silberbestimmung zu machen, denn als die Verbindung mit ammoniakalischer Silberlösung ca. 1 Stde. auf 130° erhitzt wurde, enthielt das ausgeschiedene Silber (c a ½ %) 52 % Rückstand.

Aus dem Angeführten folgt aber schon zweifellos, dass die Verbindung keine Bronze, sondern ein Wolframiat ist. Die Farbe rührt wahrscheinlich von einer nur sehr geringfügigen Reduction her. Das spec. Gew. wurde im Mittel aus drei Versuchen = 6,53 gefunden. Das spec. Gew. der elektrolytisch aus $K_2O + 2WO_3$ dargestellten Bronze beträgt 7,135; trotz ihres geringeren Wolframgehaltes ist die Bronze schwerer, als $K_2W_8O_{25}$.

Analysen:

I. 1,0023 Grm. lieferten nach dem Aufschliessen mit Na_2CO_3 0,9540 Grm. oder 95,18 % WO_3.

II. 0,9402 Grm. lieferten, mit Barythydrat aufgeschlossen, 0,8959 Grm. oder 95,28 % WO_3.

Berechnet für $K_2W_8O_{25}$.		Gefunden. I.	II.
K_2O	= 4,82	—	—
WO_3	= 95,18	95,18	95,28
	100,00		

Ob das Salz $K_2W_8O_{25}$ auch durch Schmelzen von Kaliummetawolframiat resultirt (vgl. $Na_2W_8O_{25}$, S. 82) habe ich nicht untersucht.

Durch Elektrolyse von $2K_2O + 7WO_3$ erhält man anscheinend ganz dasselbe Produkt ($K_2W_8O_{25}$). Die Farbe desselben ist zwar etwas heller stahlgrau, aber es lassen sich unter dem Mikroskop auch dieselben hexagonalen Säulen, wie vorhin angeführt, erkennen. In zwei Versuchen blieb das Gewicht nach dem Oxydiren ganz unverändert. Dreimal wurde versucht das Salz nach der Wöhler'schen Methode zu analysiren, indessen vergeblich, weil die Aufschliessung in keinem Falle vollständig war. [1] Zu einer weiteren Analyse fehlte es an Material.

Schmilzt man $K_2W_4O_{12}$ bei Luftabschluss mit $2K_2O + 7WO_3$ zusammen, so erhält man ein Produkt, welches dem Aeusseren nach nicht vom Vorigen (erhalten durch Elektrolyse aus $2K_2O + 7WO_3$) zu unterscheiden ist.

Unter dem Mikroskope erkennt man aber deutlich die Prismen von $K_2W_4O_{12}$, jedoch sind dieselben alle stahlfarben (statt röthlich violett) gefärbt und sind vollkommen in $K_2W_8O_{25}$ übergeführt. Es ist also $K_2W_8O_{25}$ in Pseudomorphosen nach $K_2W_4O_{12}$ entstanden.

0,6495 Grm. des erhaltenen Salzes nahmen nach dem Oxydiren zu um 0,4 mg oder 0,06 %; von einer Bronze kann also auch hier nicht die Rede sein.

Lithiumsalze.

1. $Li_2W_4O_{13}$.

Schmilzt man 5 Mol. Li_2CO_3 mit 12 Mol. WO_3 zusammen und extrahirt mit kochendem Wasser das lösliche

[1] Diejenige Analyse, bei welcher die Aufschliessung noch am besten gelungen war, hatte 96 % WO_3 ergeben; jedenfalls liegt aber (wegen der nicht ganz vollkommenen Aufschliessung) die im Salze wirklich vorhandene Wolframsäuremenge unter 96 %. Da $K_2W_8O_{25}$ 95,18 % verlangt, so haben wir es so gut wie sicher, auch hier damit zu thun.

Wolframiat, so bleiben glänzende, nadelförmige Prismen zurück, welchen die obige Zusammensetzung zukommt.

Hierin verhält sich das Lithium dem Natrium ganz analog.

Analysen:

I. 0,9093 Grm. lieferten 0,8785 Grm. oder 96,61 % WO_3 und 0,0997 Grm. Li_2SO_4, entsprechend 0,0273 Grm. oder 3,00 % Li_2O.

II. 1,1546 Grm. eines anderen Salzes lieferten 1,1169 Grm. oder 96,74 % WO_3.

III. 1,8700 Grm. desselben Salzes, wie in II, gaben 1,8130 Grm. oder 96,95 % WO_3.

Berechnet für $Li_2W_4O_{13}$.		Gefunden. I.	II.	III.
Li_2O	= 3,14	3,00	—	—
WO_3	= 96,86	96,61	96,74	96,95
	100,00	99,61		

2. $2Li_2O, SnO_2, 6WO_3$. (?)

Oben (S. 69) ist schon erwähnt, dass durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Salz $Li_2O + 2WO_3$ grosse Mengen eines silbergrauen, amorphen Pulvers entstanden waren. Die Analyse[1]) lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $2Li_2O, SnO_2, 6WO_3$.		Gefunden.
Li_2O	= 3,75	3,34
SnO_2	= 9,36	10,44
WO_3	= 86,89	86,04
	100,00	99,82

Da die Verbindung nach dem Oxydiren nur um 0,1 % an Gewicht zunahm, so sind grössere Mengen niederer Oxydationsstufen als SnO_2 und WO_3 wohl als ausgeschlossen zu betrachten.

Ob die Verbindung aufzufassen ist als $Li_2W_2O_7$, worin $^1/_3$ von Li_2O durch SnO_2 vertreten ist oder als ein Doppelsalz von Lithiumwolframiat und Lithiumstannat ($Li_2W_6O_{19}$ +

[1]) Nach dem Schmelzen mit Schwefel wurde mit concentrirter, reiner Salpetersäure oxydirt, und SnO_2 und WO_3 durch mehrmaliges Glühen mit Chlorammonium getrennt (Trennungsmethode von H. Rose).

Li_2SnO_3)[1]) mag dahingestellt bleiben. Da ich nur eine Analyse gemacht habe, und die berechneten und gefundenen Zahlen nicht scharf mit einander übereinstimmen, so ist das gefundene Resultat überhaupt noch mit einiger Reserve aufzunehmen.

Dem Aeusseren nach ähnliche, aber nicht näher untersuchte Verbindungen wurden auch erhalten durch Einwirkung von Zinn auf $2Li_2O$, $3WO_3$, $2K_2O$, $3WO_3$ und $2Na_2O$, $3WO_3$[2])

Diese Produkte lassen sich alle leicht abschlemmen und müssen dann nach dem Absetzen nur mit NH_3 (oder Na_2CO_3) und verdünnter Salzsäure gereinigt werden. Von Königswasser, Salpetersäure und Kalilauge werden sie stark angegriffen.

C. Ueber metawolframsaure Salze.

Aus dem bei den Natriumsalzen der gewöhnlichen Wolframsäure Angeführten (vgl. hauptsächlich S. 76—77. 78, 80, 81, 82) geht hervor, dass alle sauren Wolframiate (zum mindesten die Natriumsalze) durch Erhitzen mit Wasser unter Druck bedeutende Quantitäten von Metawolframiaten liefern. Wahrscheinlich treten bei genügender Dauer des Erhitzens als Endprodukte nur normales Natriumwolframiat und metawolframsaures Natrium auf.

Es lag nahe auch zu untersuchen, wie sich gelbes Wolframsäurehydrat beim Erhitzen mit Wasser unter Druck verhält. Frisch gefälltes, gelbes Hydrat wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis es anfing milchig durch das Filter zu laufen und alle Salzsäure (die zum Fällen gedient hatte) entfernt war.

---

[1]) Bezüglich $Li_2W_6O_{19}$ vgl. S. 24.

[2]) Dass $2Na_2O, 3WO_3$ (neben gelber Bronze als Hauptprodukt) auch den obigen Körper zuweilen liefert, hat mir Dr. Philipp freundlichst mitgetheilt.

Als darauf das noch feuchte Wolframsäurehydrat mit destillirtem Wasser ca. 5 Stdn. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurde, war fast alle Wolframsäure gelöst und nur eine kleine Menge eines weissen Körpers zurückgeblieben. Die Flüssigkeit gab alle Reactionen der Metawolframsäure. Ich glaubte daher eine neue Methode zur Darstellung der freien Metawolframsäure gefunden zu haben; jedoch belehrten mich weitere Versuche eines Anderen.

Es waren nämlich zu den ersten Versuchen leicht schmelzbare Glasröhren angewandt worden, und als später solche aus schwer schmelzbarem Glase benutzt wurden, zeigten sich ganz andere Resultate. Das gelbe Wolframsäurehydrat ging zwar bei genügender Dauer des Erhitzens in ein weisses Hydrat (?) über, aber in der Lösung war nicht, oder nur spurenweise, Metawolframsäure nachzuweisen. Die Versuche mit den schwer schmelzbaren Glasröhren wurden unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, aber stets mit demselben Erfolg.

Als zur Controle noch einmal leicht schmelzbare Glasröhren angewandt wurden und während $4^1/_2$ Stdn. auf 170° erhitzt wurde, hatte sich wieder fast alles Wolframsäurehydrat gelöst, und in der Lösung konnte Metawolframsäure in grosser Menge nachgewiesen werden. Die leicht schmelzbaren Glasröhren waren nach dem Versuch stets stark angegriffen; die schwer schmelzbaren Glasröhren dagegen blieben unter denselben Umständen fast ganz intact.

Es ist somit erwiesen, dass die Qualität des Glases eine wesentliche Rolle spielte. Offenbar wird bei Anwendung von leicht schmelzbarem Glase demselben etwas Alkali entzogen und es entsteht ein metawolframsaures Salz [1]) (wesentlich wohl das Natriumsalz).

Bei einer nicht geöffneten Röhre fing der Inhalt an nach einiger Zeit zu gelatiniren, ein Umstand, der wahrscheinlich durch sich ausscheidende gallertartige Kieselsäure bedingt ist.

Die erhaltenen Lösungen reagirten zwar sauer, aber

---

[1]) Vielleicht auch ein kieselwolframsaures Salz.

sie lieferten im Exsiccator nach einigen Tagen eine krystallisirte, weisse Verbindung. Daraus folgt, dass sich in der Lösung ein Metawolframiat, aber nicht freie Metawolframsäure, befindet.

Immerhin hielt ich diese Versuche für interessant genug, um sie hier mitzutheilen.

Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

A. Wolframbronzen.

1. Es existirt nur eine Kaliumbronze, deren Zusammensetzung durch die Formel $K_2W_4O_{12}$ ausgedrückt wird.

2. Mehrere Kaliumnatriumbronzen existiren; untersucht wurden folgende Verbindungen:

a. $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{18}$

b. $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$.

3. Saure Lithiumwolframiate liefern sowohl mit Wasserstoff reducirt, als auch bei der Elektrolyse keine Bronzen. Lässt man Zinn kurze Zeit auf das geschmolzene Gemisch $5Li_2O + 12WO_3$ einwirken, so entsteht ein Körper, welcher wesentlich als $Li_2W_5O_{15}$ zu betrachten ist, aber auch noch etwas Natrium enthält.

B. Wolframsaure Salze.

1. Natriumsalze.

a. Schmilzt man das Salz: $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq, so findet folgende Zersetzung statt:

$$3\,(5Na_2O,\ 12WO_3) = \overset{I}{7Na_2W_4O_{13}} + \overset{II}{8Na_2WO_4}$$

Extrahirt man längere Zeit mit Wasser, so geht das Natriummetawolframiat in beträchtlicher Menge in Lösung.

Neu dargestellt wurden Salze von folgender Zusammensetzung:

b. $Na_2W_2O_7$
c. $Na_2W_5O_{16}$
d. $Na_2W_8O_{25}$
} Sie entstehen durch Schmelzen von sauren Natriumwolframiaten.

e. Die von Lefort beschriebenen Biwolframiate konnten nicht gewonnen werden.

2. Kaliumsalze.

a. Das Salz: $5K_2O, 12WO_3 + 11$ aq erleidet durch Schmelzen folgende Zersetzung:

$$9(5K_2O, 12WO_3) = 7(5K_2O, 14\overset{I}{W}O_3) + 10K_2\overset{II}{W}O_4.$$

b. Die Verbindung: $K_2W_8O_{25}$ erhält man durch Elektrolyse des Gemisches $K_2O + 3WO_3$.

3. Lithiumsalze.

Schmilzt man $5Li_2O + 12WO_3$ und extrahirt danach mit Wasser, so entsteht $Li_2W_4O_{13}$. (Dem Natriumsalz entsprechend.)

C. Metawolframsaure Salze.

Die sauren Wolframiate liefern beim Erhitzen mit Wasser unter Druck bedeutende Quantitäten von Metawolframiaten.

Berlin, anorgan. Laboratorium der techn. Hochschule.

Ueber Diazoderivate des „symmetrischen" Tribromanilins;

von

Dr. H. Silberstein.

Die Untersuchungen von Griess und anderen Forschern haben ergeben, dass die Amidobenzole und die aromatischen Amidocarbonsäuren sich beim Diaziren ähnlich verhalten, indem beide Reihen von Körpern sowohl Diazosalze, als Diazoamidoderivate liefern, je nachdem man ein Salz oder die freie Base der betreffenden Verbindung mit salpetriger Säure behandelt. Das Carboxyl hat demnach keinen wesentlichen Einfluss auf den Gang der Reaction; eine freie Diazoverbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N_2\\COO\end{matrix}\right\rangle$ lässt sich aus der

Amidobenzoësäure und deren Substitutionsprodukten nicht darstellen. Ganz anders verhalten sich dagegen die aromatischen Amidosulfonsäuren; dieselben liefern beim Behandeln mit salpetriger Säure ausschliesslich die sogenannten Sulfodiazobenzole von der allgemeinen Formel $C_6R_4\left<{N_2 \atop SO_2.O}\right>$.

Von den Amidophenolen liefern die nicht substituirten mit Leichtigkeit Diazosalze, während schon die Salze der zweifach substituirten Diazophenole sehr unbeständig sind und durch Wasser oder Alkohol in ihre Componenten zerlegt werden. Dagegen sind von den freien Diazophenolen nur die substituirten bekannt. Von den Amidobenzolen und den Amidocarbonsäuren unterscheiden sich die Amidophenole hauptsächlich dadurch, dass sie keine Diazoamidoverbindungen zu bilden im Stande sind, was weniger durch den abgeschwächten basischen Charakter der Amidophenole, als vielmehr durch die eigenthümliche Wirkung des im Benzolkern enthaltenen Hydroxyls zu erklären ist, da ja die noch weniger basischen Amidocarbonsäuren wohl charakterisirte Diazoamidoverbindungen bilden. Es ist sonach höchst bemerkenswerth, dass die ihrer Basicität nach zwischen den Amidobenzolen und den Amidocarbonsäuren stehenden Amidophenole keine Diazoamidoderivate, wohl aber freie Diazophenole liefern, während die zwischen die Amidophenole und die Amidosulfonsäuren zu stellenden Amidocarbonsäuren keine freien Diazoverbindungen, wohl aber Diazoamidocarbonsäuren bilden.

Es musste deshalb von Interesse sein, die halogensubstituirten Aniline in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure zu studiren, weil diese Verbindungen keinen basischen Charakter mehr besitzen.

Während die Mono- und Dihalogensubstitutionsprodukte des Anilins sich beim Diaziren dem Anilin vollständig ähnlich[1]) verhalten, sind die Diazoderivate der dreifach substituirten Aniline nur sehr wenig untersucht und von den Umsetzungsprodukten derselben nur einige analysirt und genauer

---

[1]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, S. 451 flg.

studirt. Da speciell das sogen. symmetrische Tribromanilin sich nicht mit Säuren verbindet, so war es von Interesse zu erfahren, ob dasselbe noch Diazosalze bilden kann. Man sollte nämlich erwarten, dass das Tribromanilin, analog dem nicht substituirten Anilin oder der Amidobenzoësäure, mit salpetriger Säure behandelt, nur Hexabromdiazoamidobenzol liefern werde. Andererseits war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass durch den Eintritt der Diazogruppe in das Tribromanilin dieses Diazosalze liefern würde.

Um nun zu untersuchen, welche Produkte sich beim Diaziren des Tribromanilins bilden — was durch die Angaben von Wuster und Nölting[1]) sowie v. Richter[2]), die blos qualitativer Natur sind, nicht entschieden ist —, habe ich dasselbe mit salpetriger Säure behandelt und die erhaltenen Diazoprodukte den bekannten Reactionen unterworfen, um festzustellen, ob und in welcher Weise diese Reactionen durch den Einfluss der drei Bromatome modificirt werden. In Anbetracht der einfachen Darstellung und leichten Handhabung der erhaltenen Produkte konnte ich das Verhalten derselben gegen einige Reagentien — die bis jetzt in ihrer Einwirkung auf Diazoverbindungen noch nicht studirt wurden — untersuchen.

Symmetrisches Tribromanilin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde, nach dem von Fritsche angegebenen Verfahren[3]), wie folgt operirt. 100 Grm. reines Anilin habe ich in einem zwei Liter fassenden Kolben mit der berechneten Menge Brom behandelt. Anfangs wurde dasselbe tropfenweise zugegeben bis zu dem Punkt, wo die ganze Masse zu einem dicken Brei gestand; hierauf wurde mit Alkohol verdünnt und weiter Brom zugetröpfelt, was rascher geschehen kann, da die Reaction von da an nicht mehr so stürmisch wie anfangs verläuft. Um zu verhüten, dass durch die Reactionswärme der Alkohol

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1874**, S. 1564 flg.

[2]) Das. **1875**, S. 1428.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **44**, 291.

in's Sieden kommt und Brom abdampft, ist es nöthig, das Gefäss von Zeit zu Zeit abzukühlen. Der Process ist beendet, sobald die ganze Masse einen röthlichen Schein annimmt. Man lässt dann erkalten, filtrirt von der gefärbten Mutterlauge ab, wäscht mit verdünntem Alkohol und Wasser sorgfältig aus, um die etwa gebildeten Salze des Mono- und Dibromanilins, die leicht löslich sind, wegzuschaffen und krystallisirt das noch etwas gefärbte Produkt aus siedendem Alkohol um; man erhält so das Tribromanilin ganz rein, in vollständig farblosen Nadeln vom Schmelzp. 119°.

Später fand ich, dass die Ausbeute eine günstigere ist, wenn man Eisessig als Verdünnungsmittel wählt.

Der rasche Verlauf der Reaction gestattet in kürzester Zeit grosse Mengen reines Tribromanilin darzustellen. Die Ausbeute beträgt 75—85°/$_0$ der berechneten Menge.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tribromanilin.

Leitet man in Tribromanilin, welches in Alkohol halb gelöst, halb suspendirt ist, unter Abkühlung salpetrige Säure, welche durch Erwärmen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure entwickelt wird, im raschen Strome ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Körper aus. Die Zufuhr von salpetriger Säure wird unter fortwährendem Umrühren fortgesetzt, bis fast alles Tribromanilin umgewandelt ist, was sich leicht feststellen lässt, da die glänzenden Tribromanilinkrystalle sich sehr gut von dem neuen Körper unterscheiden. Das Produkt besteht hauptsächlich aus jenem gelben Körper, gleichzeitig bildet sich in geringer Menge eine zweite schwach gefärbte Verbindung und ausserdem bleibt immer ein geringer Rest von noch unzersetztem Tribromanilin zurück. Der gelbe Körper lässt sich vom zweiten, schwach gefärbten, sowie vom Tribromanilin dadurch trennen, dass man das von der alkoholischen Mutterlauge abfiltrirte Produkt so lange mit Aether auswäscht, bis eine Probe der zurückbleibenden Substanz sich vollständig in Wasser auflöst. Der so gereinigte Körper ist salpetersaures Tribromdiazobenzol.

Leitet man dagegen salpetrige Säure, die sich ohne Erwärmen der arsenigen- und Salpetersäure entwickelt, im langsamen Strome ein, so bildet sich der gelbe Körper in sehr geringer Menge, und das Produkt enthält viel mehr von der zweiten schwach gefärbten Verbindung; dabei bleibt jedoch immer der grösste Theil des Tribromanilins, selbst bei lang andauerndem Einleiten von salpetriger Säure, unangegriffen. Vom salpetersauren Tribromdiazobenzol lässt sich diese zweite schwach gefärbte Verbindung durch Wasser oder Salzsäure und vom Tribromanilin durch siedenden Alkohol trennen, da sie in diesen Flüssigkeiten unlöslich ist. Das so gereinigte Produkt ist Hexabromdiazoamidobenzol.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in alkoholisches Tribromanilin bildet sich also nur in geringer Menge Hexabromdiazoamidobenzol und hauptsächlich, trotz der angewandten neutralen Lösung, salpetersaures Tribromdiazobenzol. Die Salpetersäure, welche die Entstehung dieser letzten Verbindung bedingt, könnte sich entweder durch Umsetzung der salpetrigen Säure mit dem wasserhaltigen Alkohol gebildet haben, oder dieselbe müsste bei der Entwicklung der salpetrigen Säure mit überdestillirt sein.

Es war deshalb vorauszusehen, dass die Bildung des Tribromdiazobenzolnitrats glatt verliefe, sobald man der alkoholischen Lösung des Tribromanilins die nöthige Menge Salpetersäure zusetzen würde, und in der That hat sich auch dieses vollständig bestätigt.

Tribromdiazobenzolnitrat.

Um dieses Salz rein zu erhalten, habe ich nun wie folgt operirt. Tribromanilin wird in der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol theils gelöst, theils suspendirt und mit überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 versetzt. In die durch Eis stark abgekühlte Flüssigkeit wird dann salpetrige Säure — aus arseniger und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 bis 1,4 gewonnen — im raschen Strome bis zur vollständigen Lösung eingeleitet. Die klare Flüssigkeit wird nun mit Aether versetzt, wobei sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ausscheidet; die Reinigung desselben erfolgt durch

Decantiren der überstehenden Flüssigkeit und wiederholtes Auswaschen des Niederschlags mit Aether. Auf diese Weise gelingt es, in sehr kurzer Zeit bis 60 Grm. Tribromanilin in die Diazoverbindung überzuführen. Nimmt man Salpetersäure von geringerer Concentration, so erfolgt die Umsetzung nicht vollständig, und dauert das Einleiten von salpetriger Säure zu lange, so entsteht durch secundäre Umsetzung Tribrombenzol; trotzdem bleibt aber ein Theil des Tribromanilins unangegriffen. Die auf diese Weise dargestellte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt[1])

I. 0,7210 Grm. Subst. gaben 0,4867 Grm. CO_2 und 0,0545 Grm. H_2O, entspr. 18,42 % C und 0,84 % H.

II. 0,6482 Grm. Subst. gaben 0,4400 Grm. CO_2 und 0,0537 Grm. H_2O, entspr. 18,51 % C und 0,92 % H.

Die Brombestimmungen nach der Carius'chen Methode ausgeführt:

III. 0,5426 Grm. Subst. gaben 0,7588 Grm. AgBr, entsprechend 59,51 % Br.

IV. 0,6243 Grm. Subst. gaben 0,8726 Grm. AgBr, entsprechend 59,44 % Br.

Die N-Bestimmungen, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt:

V. 0,6216 Grm. Subst. gaben 51,5 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 10,41 % N.

VI. 0,5980 Grm. Subst. gaben 49,9 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 10,48 % N.

$C_6H_2Br_3 . N_2 . NO_3$.

Berechnet.			Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	72	17,82 %	18,42	18,51	—	—	—	—
H_2	2	0,50 „	0,84	0,92	—	—	—	—
Br_3	240	59,40 „	—	—	59,51	59,44	—	—
N_3	42	10,40 „	—	—	—	—	10,41	10,48

[1]) Nur bei sehr vorsichtigem Erhitzen verläuft die Analyse normal. Die fein vertheilte Substanz muss auf einer möglichst langen Strecke mit Bleichromat innig gemischt werden, und selbst dann erfolgt die Verbrennung in einer Reihe aufeinander folgender Verpuffungen. Kommen grössere Mengen auf einmal zur Verpuffung, so wird die Verbrennungsröhre zertrümmert.

Im trockenen Zustande lässt sich das Tribromdiazobenzolnitrat ziemlich lange unverändert aufbewahren, während es sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit sehr rasch zersetzt Erhitzt, oder stark gerieben, explodirt es mit heftigem Knall; die Verpuffung tritt bei 85° ein. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Salzsäure, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und fast unlöslich in Aether, Benzol und Cloroform. Bei der angegebenen Darstellungsweise fällt es krystallinisch aus; man erhält hellgelbe, glänzende, rhombische Tafeln mit zugeschärften Kanten, sobald man der alkoholisch wässerigen Lösung vorsichtig Aether zusetzt.

Mit gewöhnlicher Natronlauge, Ammoniak, Cyankaliumlösung behandelt, zersetzt sich das Tribromdiazobenzolnitrat unter bedeutendem Erwärmen und lebhafter Stickstoffentwickelung. Giebt man zu der wässerigen Lösung des Nitrats Schwefelammonium, so bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich aber sehr bald explosionsartig zerlegt.

Mit Alkohol erwärmt, wandelt sich das Tribromdiazobenzolnitrat bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in „symmetrisches" Tribrombenzol, Stickstoff und Salpetersäure unter Aldehydbildung um. Die gelb gefärbten Nadeln von Tribrombenzol können durch Destillation für sich oder mit Wasserdämpfen sehr leicht gereinigt werden; dieselben schmelzen dann genau bei 119°. Auch aus den Mutterlaugen, die bei der Darstellung des Tribromdiazobenzolnitrats zurückbleiben, scheidet sich noch die Verbindung, nach Abdestilliren des Aethers, in bedeutender Menge aus.

Das Tribrombenzol, wurde zuerst von V. Meyer und Stüber durch Behandeln des Tribromanilins mit Salpetrigäther unter Erwärmen dargestellt.[1]) Dieselben geben den Schmelzpunkt zu 118,5° an. Auf dieselbe Weise stellte es in grosser Menge Reincke dar,[2]) während Bässmann es durch Versetzen der warmen alkoholischen Lösung von Tribromanilin mit wässerigem Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure erhielt.[3]) Nach Körner, der das Tribrombenzol in andere

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1871**, S. 961.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **186**, 271.
[3]) Das. **191**, 206.

Benzolderivate übergeführt hat, liegt der Schmelzpunkt desselben bei 119,6°.

Bemerkenswerth ist, dass das Tribromdiazobenzolnitrat, mit Wasser gekocht, keinen Stickstoff entwickelt. Ueberlässt man die kalte wässerige Lösung sich selbst, so scheidet sich nach einigen Tagen in geringer Menge ein braun gefärbter Niederschlag aus, der zum grössten Theil aus Nadeln besteht. Wird derselbe mit Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und durch Aether von den Nadeln — die ein Gemenge von Tri- und Tetrabrombenzol zu sein scheinen — befreit, so ist der Rückstand eine fast farblose amorphe Substanz, die beim Erhitzen noch verpufft. Beim wochelangen Stehen der kalten wässerigen Lösung des Nitrats scheiden sich am Boden des Gefässes in geringer Menge dunkelbraune Krystalle aus, die ebenfalls beim Erhitzen verpuffen und die ihrem ganzen Verhalten nach mit dem weiter unten zu beschreibenden, durch Erwärmen von Tribromdiazobenzolnitrat mit Benzol sich bildenden Körper die grösste Aehnlichkcit zeigen. Leider habe ich weiter keine Aufschlüsse über diese complicirten Umsetzungsprodukte erlangen können.

Bei allen Umsetzungen der Diazoverbindungen erhält man entweder Produkte, die durch Austausch der Diazogruppe gegen einwerthige Elemente oder Radicale entstehen, oder es treten complicirte Condensationsprodukte auf. Da das Tribromdiazobenzolnitrat, der drei Bromatome im Benzolkern wegen, wenig Angriffspunkte für die bei der Zersetzung desselben auftretenden Oxydationsstufen des Stickstoffs bietet, so konnte ich erwarten, dass dasselbe, beim Erwärmen mit einem passenden indifferenten Lösungsmittel, einen Körper liefern werde, den man als directes Zersetzungsprodukt des Tribromdiazobenzolnitrats nur durch die Wirkung der Wärme betrachten könnte.

Ich habe demnach versucht, das Tribromdiazobenzolnitrat mit Eisessig auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen in der Erwartung, dass der Eisessig keinen Antheil an der Reaction nehmen werde. Diese Annahme stützt sich

auf die Thatsache, dass die Diazobenzolperbromide und die Diazobromide beim Erwärmen mit Eisessig, ohne diesen zu verändern, glattauf in Brombenzole und Stickstoff zerfallen.[1]) Eisessig spielt dabei nur die Rolle eines Wärmevehikels. Dem gegenüber steht aber die Beobachtung von Hayduck, nach welcher sich beim Erwärmen der Diazoorthoamidoparasulfotoluolsäure mit Eisessig neben einigen Zersetzungsprodukten von nicht bestimmter Zusammensetzung eine Acetyl enthaltende Säure bildet.[2]) Weitere Angaben über das Verhalten der Diazoverbindungen gegen Eisessig liegen nicht vor.

Der Verlauf der Reaction ist nun folgender. Das Tribromdiazobenzolnitrat löst sich im kalten Eisessig nur schwer, im warmen dagegen ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus. Bei stärkerem Erhitzen findet eine stürmische Entwicklung von Stickstoff und Oxydationsstufen desselben statt; beim Erkalten der Lösung scheiden sich stark gefärbte Nadeln aus; eine weitere, freilich noch mehr verunreinigte Portion derselben Substanz erhält man durch Versetzen des Filtrats mit wenig Wasser. Bei Zusatz von mehr Wasser fällt eine rothe, klebrige, nicht krystallisirbare Masse aus, die beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung verharzt. Die Nadeln können durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle oder durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden. Sie haben den Schmelzpunkt 119° und stimmen in allen ihren Eigenschaften mit denen des „symmetrischen“ Tribrombenzols überein, was auch die Analysen bestätigten.

I. 0,5135 Grm. Subst. gaben 0,4217 Grm. CO_2 und 0,0511 Grm. H_2O, entspr. 22,40 % C und 1,09 % H.

II. 0,5833 Grm. Subst. gaben 0,4818 Grm. CO_2 und 0,0630 Grm. H_2O, entspr. 22,53 % C und 1,2 % H.

III. 0,4250 Grm. Subst. gaben 0,7595 Grm. AgBr, entsprechend 76,05 % Br.

IV. 0,3812 Grm. Subst. gaben 0,6791 Grm. AgBr, entsprechend 75,81 % Br.

---

[1]) v. Richter, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1428.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 172, 215.

Zu den Analysen I und III wurde die durch Umkrystallisiren aus Alkohol, zu II und IV die durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Substanz verwendet.

$C_6H_3Br_3$.

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	22,86 %	22,40	22,53	—	—
H_3	3	0,95 „	1,09	1,20	—	—
Br_3	240	76,19 „	—	—	76,05	75,81

Da Eisessig sich als nicht indifferent erwies, so habe ich statt dessen reines krystallisirtes Benzol als Verdünnungsmittel angewandt. 25 Grm. Tribromdiazobenzolnitrat wurden mit 100 Grm. Benzol vorsichtig im Wasserbade erwärmt. Bei 40° entwickeln sich farblose Gasblasen, jedoch steigert sich die Temperatur durch die Reactionswärme von selbst bis auf 50° und höher; dabei findet stossweise eine reichliche Entwicklung von Stickstoff und rothbraunen Dämpfen statt, und es scheidet sich nach und nach ein amorpher Körper aus, indem zugleich das Benzol sich roth färbt. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört, erwärmt man noch kurze Zeit im Wasserbade, um sicher zu sein, dass alles Nitrat umgesetzt ist. Der ausgeschiedene, von der Benzolmutterlauge befreite, mit Aether ausgewaschene und getrocknete amorphe Körper verpufft beim Erhitzen und setzt sich, mit Wasser oder Alkohol behandelt, schon in der Kälte, rascher und vollständig bei mässigem Erwärmen, in einen gelben, krystallinischen Körper um. Im wässrigen Filtrat lässt sich mit Leichtigkeit freie Salpetersäure nachweisen, und es scheint demnach der amorphe Körper das salpetersaure Salz einer sehr schwachen Base zu sein. Die freie Base wurde durch Behandeln des Nitrats mit warmem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten; über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt lieferte dieselbe folgende Resultate:

I. 0,3246 Grm. Subst. gaben 0,3062 Grm. CO_2 und 0,0296 Grm. H_2O, entspr. 25,72 % C und 1,02 % H.

II. 0,4235 Grm. Subst. gaben 0,3967 Grm. CO_2 und 0,0347 Grm. H_2O, entspr. 25,55 % C und 0,91 % H.

Eine Br-Bestimmung, durch Verbrennen der Substanz mit Kalk, ergab:

III. 0,5150 Grm. Substanz gaben 0,7010 Grm. AgBr, entsprech. 57,86 % Br.

Eine N-Bestimmung, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, ergab:

IV. 0,6422 Grm. Subst. gaben 52,23 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 10,21 % N.

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel $C_6H_2Br_2N_2O$ ab.

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	25,90 %	25,72	25,55	—	—
H_2	2	0,72 „	1,02	0,91	—	—
Br_2	160	57,55 „	—	—	57,86	—
N_2	28	10,07 „	—	—	—	10,21
O	16	5,76 „				

Dieser Körper ist, seinen Eigenschaften und Umsetzungen nach, ein Dibromdiazophenol. Er ist im trocknen Zustande und bei Lichtabschluss ziemlich beständig und lässt sich unverändert aufbewahren. Erhitzt, verpufft die Verbindung bei 142°. Von kochendem Wasser wird dieselbe nicht angegriffen, durch siedenden Alkohol aber bei anhaltendem Kochen theilweise zersetzt. Das Dibromdiazophenol ist fast unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in gelben schiefen Prismen krystallisirt, leicht löslich in heissem Aethyl- und Amylalkohol; von Aether und Chloroform wird es nur in geringer Menge aufgenommen, leichter von warmem Benzol. Es hat schwach basische Eigenschaften und bildet Salze, die durch mässiges Erwärmen der Base mit concentrirten Säuren entstehen; dieselben sind sehr unbeständig und werden durch Wasser in die Säure und die freie Base zerlegt. Bei stärkerem Erhitzen mit Säuren tritt Stickstoffentwicklung ein; so beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure; dabei bilden sich unter Stickstoffentwicklung farblose, leicht sublimirbare Nadeln, die sich in Natronlauge lösen und auf Zusatz von Säuren wieder unverändert ausfallen (Tribromphenol).

Beim Kochen des Dibromdiazophenols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure konnte ich geringe Mengen von Dibromchinon nachweisen. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, löst sich das Dibromdiazophenol zu einer farblosen Flüssigkeit auf; wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat eingedampft, so scheiden sich schwach gefärbte quadratische Prismen von salzsaurem Dibromamidophenol aus, während das Filtrat, mit Kalilauge erwärmt, Ammoniak entwickelt.

$$C_6H_2Br_2\left<\begin{matrix}N=N\\O\end{matrix}\right> + 3H_2 = C_6H_2Br_2\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} + NH_3.$$

Das salzsaure Dibromamidophenol giebt mit Chlorkalk die bekannte Schmitt'sche Reaction auf Paramidophenole.[1]) Danach hätte das von mir dargestellte Dibromdiazophenol die rationelle Formel $C_6H_2Br_2N_2O - Br.Br.N_2.O - 2.6.1.4$, da es aus dem symmetrischen Tribromanilin:

$$C_6H_2Br_3NH_2\ (NH_2, Br, Br, Br - 1.2.4.6)$$

durch Ueberführen desselben in $C_6H_2Br_3N_2NO_3$ und Zersetzen des letzteren durch Erwärmen mit Benzol, unter Austritt von $Br + NO_2$ entsteht.

Das Dibromdiazophenol zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem von Böhmer durch Bromiren des Paradiazophenols erhaltenen Paradibromdiazophenol[2]), dieses verpufft aber schon bei 137° und scheidet sich aus Alkohol in zu Gruppen gelagerten dicken Nadeln aus, während das von mir dargestellte Produkt bei 142° verpufft und aus Alkohol in schiefen Prismen krystallisirt. Es ist mir auch nicht gelungen, analog der von Böhmer ausgeführten Umsetzung, das von mir dargestellte Dibromdiazophenol durch Kochen mit Wasser, dessen Siedepunkt durch Zugabe von Chlorcalcium auf 120° erhöht worden, und nachheriges Behandeln mit Eisenchlorid in Dibromchinon überzuführen.

Wie weiter oben erwähnt wurde, scheidet sich beim

---

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 2.

[2]) Dies. Journ. [2] 24, 453.

Erwärmen des Tribromdiazobenzolnitrats mit Benzol ein amorpher Körper — Dibromdiazophenolnitrat — aus. Wird aus dem Filtrat durch einen starken Luftstrom das Benzol verjagt, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, die aus einem in Aether schwer löslichen und einem leicht löslichen Theil besteht. Der in Aether unlösliche Rückstand besteht aus Dibromdiazophenol. Aus dem in Aether leicht löslichen Theile erhält man, nach dem Auswaschen mit kaltem und wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 98°, die in allen ihren Eigenschaften mit dem weiter unten zu beschreibenden Tetrabrombenzol übereinstimmen. 0,3716 Grm. Substanz gaben 0,7116 Grm. AgBr, entsprechend 81,48 % Br; $C_6H_2Br_4$ verlangt 81,22 % Br. Durch Destillation der Benzolmutterlauge mit Wasserdämpfen konnte ich Nitrobenzol nachweisen.

Beim Erwärmen des Tribromdiazobenzolnitrats mit Benzol bilden sich also Dibromdiazophenolnitrat, Dibromdiazophenol, Tetrabrombenzol und Nitrobenzol. Diese complicirte Reaction findet ihren einfachsten Ausdruck in folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_2Br_2BrN = N - ONO_2 + C_6H_6 = C_6H_2Br_2\begin{cases} N = N \\ O \end{cases} + C_6H_5NO_2 + HBr.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_2Br_3N_2NO_3 + HBr = C_6H_2Br_4 + N_2 + HNO_3.$$

$$\text{III.}\quad C_6H_2Br_2\begin{cases} N = N \\ O \end{cases} + HNO_3 = C_6H_2Br_2\begin{cases} N = N - NO_3 \\ OH \end{cases}.$$

Ganz ähnlich verhält sich das Tribromdiazobenzolnitrat beim Erwärmen mit Chloroform, nur bilden sich in diesem Fall geringe Mengen von Chlorpikrin. Doch ist Chloroform als Verdünnungsmittel nicht zu empfehlen, da sich hauptsächlich das in Chloroform zwar schwer, aber doch lösliche freie Dibromdiazophenol bildet, dessen Trennung vom gleichzeitig gebildeten Tetrabrombenzol mit Schwierigkeiten verbunden sit, die bei Anwendung von Benzol wegfallen, da sich hier nur hauptsächlich das in Benzol unlösliche Dibromdiazophenolnitrat bildet.

Sieht man von der secundären Einwirkung des Benzols oder Chloroforms ab, so zerlegt sich also das Tribromdiazobenzolnitrat beim Erhitzen in Dibromdiazophenol und Tetrabrombenzol.

Tribromdiazobenzolsulfat.

Die Darstellung dieses Salzes gelingt leicht, indem man das Nitrat in Wasser auflöst, mässig concentrirte Schwefelsäure zugiebt und mit Alkohol und Aether versetzt. Noch einfacher lässt sich das Sulfat — analog dem Nitrat, durch Behandeln des mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Tribromanilins mit salpetriger Säure bis zur Lösung und Fällen mit Alkohol und Aether — darstellen. Die Befreiung von den letzten Spuren freier Schwefelsäure kann durch nochmaliges Auflösen des Sulfats in Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether bewirkt werden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,5503 Grm. Subst. gaben 0,3227 Grm. CO_2 und 0,0431 Grm. H_2O, entspr. 16,0 % C und 0,87 % H.

Eine Br-Bestimmung, durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt, ergab:

II. 0,4115 Grm. gaben 0,5300 Grm. AgBr, entspr. 54,80 % Br.

$$C_6H_2Br_3 . N_2 . HSO_4 .$$

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_6	72	16,40 %	16,00	—
H_3	3	0,68 „	0,87	—
Br_3	240	54,67 „	—	54,80

Das Tribromdiazobenzolsulfat lässt sich im trocknen Zustande aufbewahren, färbt sich jedoch mit der Zeit braun. Bei dieser Darstellungsweise wurde es in fast farblosen Prismen erhalten. Beim Erhitzen zersetzt es sich nach und nach unter nur schwacher Verpuffung. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, jedoch leichter, wie das Nitrat, unlöslich in Aether und Benzol.

Mit Alkohol zusammengebracht zersetzt es sich schon theilweise in der Kälte, rasch und vollständig aber beim Erwärmen in Tribrombenzol, Schwefelsäure und Stickstoff,

der in quantitativer Menge entweicht; dabei geht der Alkohol in Aldehyd über.

Merkwürdig ist es, dass das Sulfat, mit angesäuertem Wasser gekocht, kein Tribromphenol bildet. Bei der Reaction entweicht etwa die Hälfte des im Sulfat enthaltenen Stickstoffs, während sich nach und nach in reichlicher Menge ein brauner, amorpher, noch ungefähr 2% N enthaltender Körper ausscheidet, über dessen Natur ich weiter keine Aufschlüsse erlangen konnte, da es mir nicht gelungen ist, aus demselben eine krystallisirbare Substanz darzustellen. Aus der wässerigen Mutterlauge kann man durch Aether noch eine sehr geringe Menge von stark verunreinigten Krystallen gewinnen, die sich jedoch nicht in Natronlauge auflösen, was das Tribromphenol thun würde.

Die merkwürdige Einwirkung von Eisessig auf das Nitrat veranlasste mich, auch das Sulfat mit diesem Agens zu behandeln; dabei bildet sich, abgesehen von einer geringen Menge Harz, fast nur Tribrombenzol, welches sich mit den Essigsäuredämpfen verflüchtigt. Der Stickstoff entweicht in fast quantitativer Menge, denn 1,1270 Grm. Substanz lieferten 48,2 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entsprech. 5,3% N, während das Sulfat 6,4% N verlangt.

Eine besondere Umsetzung beobachtete ich, als ich das Tribromdiazobenzolsulfat mit Benzaldehyd erwärmte. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung braunschwarz, und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der, vom überschüssigen Benzaldehyd durch Auswaschen mit kaltem Alkohol befreit, sich in siedendem Alkohol zum grössten Theil auflöste; derselbe bestand aus reinem Tribrombenzol. Der in Alkohol unlösliche Rückstand löste sich leicht in Wasser, entwickelte, mit Kalilauge versetzt, Ammoniak, und gab mit Bariumchlorid einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat. Es war also kein Zweifel, dass derselbe aus Ammoniumsulfat bestand.

Von kochendem Benzol wird das Sulfat nicht angegriffen.

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Tribromdiazobenzolnitrat.

A. Einwirkung der Salzsäure.

Es gelingt nicht, das Tribromdiazobenzolchlorid auf eine ähnliche Weise wie das Nitrat oder Sulfat darzustellen, denn die alkoholisch salzsaure Lösung des mit salpetriger Säure gesättigten Tribromanilins scheidet, mit Aether versetzt, erst nach und nach farblose Nadeln von Tribromchlorbenzol aus. In der Flüssigkeit konnte ich mit Sicherheit freies Brom nachweisen, was auf die merkwürdige Thatsache hindeutet, dass der Benzolrest in einem Theil der in Lösung befindlichen Diazoverbindung zersetzt wird. Richter hat durch Behandeln von in Eisessig suspendirtem Tribromanilin mit salpetriger Säure bis zur Lösung und Versetzen derselben mit Salzsäure einen Niederschlag erhalten, den er als „wahrscheinlich aus Tribromdiazobenzolchlorid bestehend“ betrachtete.[1]) Aus der Analogie bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure zu schliessen, war das auch zu erwarten. Ich habe den Versuch wiederholt und gefunden, dass der dabei entstehende Niederschlag sehr leicht in Aether löslich, in Wasser aber unlöslich ist, mithin kein Diazosalz sein kann. Derselbe besteht vielmehr aus unreinem Tribromchlorbenzol. Die Diazoverbindung ist dagegen im Filtrat enthalten und kann daraus durch Bromwasser als Perbromid gefällt werden.

Während das Tribromdiazobenzolchlorid nicht in fester Form erhalten werden konnte, gelang es mir, das demselben entsprechende Perbromid darzustellen. Tribromdiazobenzolnitrat löst sich in concentrirter Salzsäure sehr leicht. Erwärmt man die hellgelbe Lösung, so nimmt dieselbe eine immer intensiver werdende dunkelgelbe Färbung an, und endlich trübt sich die ganze Masse unter Ausscheidung hellgelber Krystalle. Wird das Filtrat wieder erhitzt, so scheidet sich eine weitere Portion von Krystallen aus und diese Operation kann einige Male wiederholt werden, bis zuletzt unter

[1]) A. a. O.

Stickstoffentwicklung rothe Zersetzungsprodukte auftreten. Die gelben Krystalle sind, ihren Eigenschaften und Umsetzungen nach, Tribromdiazobenzolchloridperbromid, wie dieses auch die nachstehenden Analysen bestätigen. Die beim Erhitzen des Nitrats mit Salzsäure zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,8214 Grm. Subst. gaben 0,3945 Grm. CO_2 und 0,0385 Grm. H_2O, entspr. 13,1 % C und 0,52 % H.

II. 0,7568 Grm. Subst. gaben 0,3622 Grm. CO_2 und 0,0436 Grm. H_2O, entspr. 13,05 % C und 0,64 % H.

Zwei Halogenbestimmungen, III nach der Carius'schen Methode, IV durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt, ergaben:

III. 0,5212 Grm. Subst. gaben 1,0447 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 80,61 % Br + Cl.

IV. 0,4805 Grm. Subst. gaben 0,9733 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 81,36 % Br + Cl.

Die N-Bestimmungen, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, ergaben:

V. 0,8355 Grm. Subst. gaben 37,2 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 5,6 % N.

VI. 0,9560 Grm. Subst. gaben 40,72 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 5,35 % N.

$C_6H_2Br_3 . N_2 . Cl . Br_2$.

Berechnet.				Gefunden.					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	72	13,39 %		13,10	13,05	—	—	—	—
H_2	2	0,37 „		0,52	0,64	—	—	—	—
Br_5	400	74,42 „	81,03	—	—	80,61	81,36	—	—
Cl	35,4	6,61 „							
N_2	28	5,21 „		—	—	—	—	5,6	5,35

Die eben beschriebene merkwürdige Reaction lässt sich dadurch erklären, dass beim Erhitzen des Tribromdiazobenzolnitrats mit Salzsäure Chlor frei wird, welches in einem Theil der Diazoverbindung Brom ersetzt; das frei werdende Brom addirt sich zum gebildeten Tribromdiazochlorid, und es scheidet sich das in Säuren unlösliche Perbromid aus. Im Filtrat konnten Brom und Chlor in wechselnden Verhältnissen enthaltende Diazosalze nachgewiesen werden. Ich

habe durch wiederholtes Erhitzen des Tribromdiazobenzolnitrats mit HCl das Perbromid abgeschieden und das klare Filtrat einige Tage stehen lassen. Unter fortwährender Stickstoffentwicklung setzten sich Nadeln ab, die ich durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt habe. Die Nadeln schmelzen bei 60°—70°, während das Tibromchlorbenzol bei 80° schmilzt und das Tetrachlorbenzol den Schmelzpunkt 50°—51° zeigt. Eine Halogenbestimmung ergab, dass diese Nadeln aus einem Gemenge von gebromten und gechlorten Benzolen bestehen. Noch einfacher lässt sich die Anwesenheit verschiedener Diazosalze im Filtrat durch Fällen desselben mit Bromwasser nachweisen; dabei erhält man alle in Lösung befindliche Diazoverbindung als Perbromid, welches, mit Eisessig erwärmt, wiederum die Bromchlorbenzole liefert. Da diese letzteren in allen ihren Eigenschaften sich ganz ähnlich verhalten, so konnte ich keine Trennung derselben bewirken.

Das Tribromdiazobenzolchloridperbromid zeigt alle bekannten Reactionen der Perbromide. In trocknem Zustande und bei Lichtabschluss lässt es sich gut aufbewahren. Bei der Darstellung erhält man es in hellgelben, glänzenden Prismen, die stark gestreift sind. Erhitzt, verpufft es bei 100° und zerfällt in Tribromchlorbenzol, Stickstoff und Brom. Es ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; am meisten wird es noch von Wasser und Alkohol aufgenommen.

Beim Erwärmen mit Eisessig setzt es sich unter Brom- und Stickstoffentwicklung in Tribromchlorbenzol um. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,5237 Grm. Subst. gaben 0,4033 Grm. CO_2 und 0,0386 Grm. H_2O, entspr. 21,0 % C und 0,81 % H.

II. 0,6635 Grm. Subst. gaben 0,4975 Grm. CO_2 und 0,0496 Grm. H_2O, entspr. 20,45 % C und 0,83 % H.

Zwei Halogenbestimmungen, III nach der Carius'schen Methode, IV durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt, ergaben:

III. 0,4612 Grm. Subst. gaben 0,9277 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 78,33 % Br + Cl.

IV. 0,3805 Grm. Subst. gaben 0,7721 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 79,05 % Br + Cl.

$C_6H_2Br_3Cl$.

Berechnet.				Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
C_6	72	20,60 %		21,00	20,45	—	—
H_2	2	0,57 „		0,81	0,83	—	—
Br_3	240	68,67 „	78,83	—	—	78,83	79,05
Cl	35,4	10,16 „					

Das Tribromchlorbenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht dagegen in heissem Alkohol und Eisessig, Aether, Benzol und Chloroform. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden, farblosen, bis zwei Zoll langen Nadeln aus, die bei 80° schmelzen und sehr leicht sublimiren.

Giebt man zu verdünntem, wässerigem Ammoniak das Perbromid in kleinen Portionen hinzu, so scheidet sich ein stark braun gefärbter Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, freilich unter bedeutendem Verlust, farblos erhalten wird. Zwei Analysen gaben Zahlen, die mit der Formel $C_6H_2Br_3N_3$ gut übereinstimmen.

I. 0,4057 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kalk 0,6469 Grm. AgBr, entspr. 67,87 % Br.

II. 0,4938 Grm. gaben 48,1 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 12,24 % N.

$C_6H_2Br_3N—N$.
$\diagdown \Vert$
N

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
Br_3	240	67,41 %	67,87	—
N_3	42	11,80 „	—	12,24

Das Tribromdiazobenzolimid krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 59° schmelzen, und, etwas höher erhitzt, unter schwacher Verpuffung verkohlen. Mit Wasserdämpfen lässt es sich destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Chloroform. Es unterscheidet sich dadurch von dem von Griess dargestellten Diazobenzolimid: $C_6H_5N_3$, dass es durch Zink und

Schwefelsäure nicht zu Tribromanilin und Ammoniak reducirt wird.

Den aromatischen Aminen gegenüber verhält sich das Tribromdiazobenzolchloridperbromid wie andere Diazosalze. Giebt man zu abgekühltem alkoholischem Anilin das Perbromid in kleinen Portionen hinzu, so löst es sich auf, ohne dass dabei eine Stickstoffentwicklung stattfindet. Die Lösung nimmt auf Zusatz von Salzsäure eine intensiv rothe Farbe an; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Niederschlag aus, der, aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose Nadeln von Tribromanilin liefert. Die Bildung des letzteren lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$3\,C_6H_2Br_3N_2ClBr_2 + 10\,C_6H_5NH_2 = C_6H_2Br_3NH_2$$
$$+ 3\,C_6H_2Br_3N_2 \,.\, C_6H_4(NH_2) + 3\,C_6H_5NH_2HBr + 3\,C_6H_5NH_2HCl.$$

Die Bildung der Anilinsalze habe ich nachgewiesen, indem ich als Verdünnungsmittel statt Alkohol Aether nahm, in dem bekanntlich die Anilinsalze unlöslich sind.

Aus alkoholischem Dimethylanilin und Methyldiphenylamin scheidet das Perbromid rothe krystallinische Niederschläge ab, die mit dem weiter unten zu beschreibenden Dimethylamidoazo- und Methylphenylamidoazotribrombenzol identisch sind.

Mit Quecksilberdiphenyl zusammengebracht zersetzt sich das Perbromid nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + C_6H_2Br_3N_2ClBr_2 = Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{Br} + C_6H_5Br + C_6H_2Br_3Cl + N_2.$$

B. Einwirkung der Bromwasserstoffsäure.

So wenig Erfolg die Versuche des Tribromdiazobenzolchlorids zu gewinnen hatten, so leicht gelingt die Darstellung des Bromids. Versetzt man eine wässerige Lösung des Nitrats mit bromfreier HBr, so scheidet sich ein amorpher gelber Niederschlag aus, der in Krystallen erhalten wird, wenn man verdünnte HBr anwendet und die klare Lösung tüchtig schüttelt. Der mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschene Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,3825 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kalk 0,6836 Grm. AgBr, entspr. 76,05 % Br.

II. 0,5426 Grm. gaben 29,4 Ccm. N (auf 0°, 769 Mm. Bar. red.), entspr. 6,8 % N.

$C_6H_2Br_4 . N_2 . Br$.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
Br_4	320	75,83 %	76,05	—
N_2	28	6,63 „	—	6,8

Das Tribromdiazobenzolbromid krystallisirt in glänzenden goldgelben rhombischen Tafeln. Bei Lichtabschluss lässt es sich kurze Zeit unverändert aufbewahren; dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, zersetzt es sich rasch in Tetrabrombenzol und Stickstoff. Beim Erhitzen explodirt es fast ebenso heftig wie das Nitrat. Es ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether. Mit Benzol erhitzt, zersetzt es sich nur bei anhaltendem Kochen, mit Eisessig dagegen sehr leicht, in Tetrabrombenzol und Stickstoff.

Das Tribromdiazobenzolbromidperbromid erhält man als amorphen Niederschlag beim Versetzen der wässerigen Lösung des Nitrats mit Brom und Bromwasserstoffsäure. Ich habe es auch in orangegelben prismatischen Nadeln erhalten durch Behandeln der wässerigen Lösung des Nitrats mit concentrirter bromfreier HBr, es fällt das Bromid aus, man erhitzt dann das Filtrat, ähnlich wie bei der Darstellung des Chloridperbromids, bis zur Krystallbildung. In allen seinen Umsetzungen gleicht es vollständig dem Chloridperbromid.

0,5047 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kalk 0,9810 Grm. AgBr entspr. 82,7 % Br.

$C_6H_2Br_3N_2BrBr_2$ verlangt 82,47 % Br.

Durch Erwärmen des Bromids oder Perbromids mit Eisessig habe ich das bekannte „unsymmetrische“ Tetrabrombenzol in sehr schönen farblosen Nadeln erhalten; dieselben zeigen den Schmelzpunkt 98,5°. Das Tetrabrombenzol wurde zuerst von Körner[1]) und fast gleichzeitig von V. Meyer[2]) aus Tribromphenol und Phosphorpentabromid dargestellt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 218.

[2]) Das. S. 227.

Wurster und Nölting[1]) haben es durch Zersetzen des Perbromids mit Alkohol erhalten; die dabei sich gleichzeitig bildenden $C_6H_2Br_4$ und $C_6H_3Br_3$ wurden durch fractionirte Destillation getrennt. v. Richter[2]) hat es durch Einleiten von salpetriger Säure in, in Eisessig gelöstes Tribromanilin, Zusatz von HBr und Kochen erhalten. Auch die Tetrabromsulfobenzolsäure liefert beim Erhitzen mit HBr auf 150° Tetrabrombenzol.[3]) In der neuesten Zeit hat Losanitsch[4]) gefunden, dass beim Behandeln des Tribromanilins mit concentrirter Salpetersäure sich in geringer Menge (5%) $C_6H_2Br_4$ vom Schmelzpunkt 95°—96° bildet. Endlich wurde dasselbe von mir (vergl. S. 111) als Zersetzungsprodukt des Tribromdiazobenzolnitrats beim Erwärmen desselben mit Benzol erhalten.

C. Einwirkung der Jodwasserstoffsäure.

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Nitrats mit concentrirter Jodwasserstoffsäure tritt eine stürmische Stickstoffentwicklung ein; dabei scheidet sich durch Jod braun gefärbtes Tribromjodbenzol aus. Der Niederschlag wurde zur Befreiung von Jod mit kaltem Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Zwei Analysen lieferten folgende Zahlen:

Bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale gaben:

I. 0,6208 Grm. Subst. 0,3756 Grm. CO_2 und 0,0458 Grm. H_2O, entspr. 16,5 % C und 0,82 % H.

Eine Halogenbestimmung nach der Carius'schen Methode ausgeführt, ergab:

II. 0,5028 Grm. Subst. gaben 0,9060 Grm. AgBr + AgJ, entspr. 82,85 % Br + J.

	$C_6H_2Br_3J$. Berechnet.			Gefunden. I.	II.
C_6	72	16,33 %		16,50	—
H_2	2	0,45 „		0,82	—
Br_3	240	54,42 „	83,22	—	82,85
J	127	28,80 „			

[1]) A. a. O.

[2]) A. a. O.

[3]) Jahresber. d. Chem. 1878, S. 845.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 472.

Das Tribromjodbenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus, die bei 103,5° schmelzen und leicht sublimirbar sind.

Diazoamido- und Amidoazoverbindungen.
Hexabromdiazoamidobenzol.

Eine allgemeine Bildungsweise der Diazoamidoverbindungen besteht in der Einwirkung primärer Amine auf Diazonitrate nach der Gleichung:

$$R'.N_2.NO_3 + 2R'NH_2 = R'.N_2.N\frac{H}{R'} + R'NH_2.HNO_3.$$

Da das Tribromanilin keine basischen Eigenschaften besitzt, so kann es dem Tribromdiazobenzolnitrat nicht die Salpetersäure entziehen, es gelingt daher nicht, das Hexabromdiazoamidobenzol auf diesem Wege darzustellen. Ich habe dagegen dieses Diazoamidobenzol neben dem Nitrat erhalten durch lang andauerndes Einleiten von salpetriger Säure im langsamen Strom in stark abgekühltes alkoholisches Tribromanilin; hierbei bildet es sich jedoch nur in geringer Menge. Das Reactionsprodukt wurde durch Wasser vom Nitrat und durch siedenden Alkohol von noch unzersetztem Tribromanilin getrennt und zuletzt aus Benzol umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,5022 Grm. Subst. gaben 0,3960 Grm. CO_2 und 0,0392 Grm. H_2O, entspr. 21,5 % C und 0,86 % H.

II. 0,4308 Grm. Subst. gaben 0,3425 Grm. CO_2 und 0,0356 Grm. H_2O, entspr. 21,68 % C und 0,89 % H.

Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode ausgeführt, ergab:

III. 0,3815 Grm. Subst. gaben 0,6446 Grm. AgBr, entspr. 71,90 % Br.

Zwei N-Bestimmungen wurden nach der Dumas'schen Methode ausgeführt:

IV. 0,8246 Grm. gaben 42,3 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 6,44 % N.

V. 0,9605 Grm. gaben 48,6 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 6,35 % N.

$$C_6H_2Br_3 . N_2 . N{H \atop C_6H_2Br_3} .$$

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	144	21,46 %	21,50	21,68	—	—	—
H_5	5	0,75 „	0,86	0,89	—	—	—
Br_6	480	71,58 „	—	—	71,9	—	—
N_3	42	6,26 „	—	—	—	6,44	6,35

Das Hexabromdiazoamidobenzol ist ziemlich beständig und wird in der Kälte von Säuren nicht angegriffen, beim Erwärmen wird es unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leichter in Chloroform und sehr leicht in heissem Benzol. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln scheidet es sich in kleinen farblosen Nadeln aus, die bei 158° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und, weiter erhitzt, vollständig verkohlen. Durch kochenden Alkohol und Benzol wird es nicht verändert. Beim Kochen mit Eisessig zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung.

Tribromdiazoamidobenzol.

Versetzt man zwei Moleküle in Alkohol gelöstes Anilin mit einem Molekül Tribromdiazobenzolnitrat, das man in fester Form in kleinen Portionen zugiebt, so scheidet sich nach und nach ein gelber Körper aus; dabei findet, wenn man gut abkühlt, keine Stickstoffentwicklung statt. Die Mutterlauge giebt auf Zusatz von Wasser eine weitere Portion desselben Körpers; beim Stehenlassen zersetzt sich dieselbe rasch unter fortwährender Stickstoffentwicklung. Der ausgeschiedene Körper wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,5682 Grm. Subst. gaben 0,6817 Grm. CO_2 und 0,0942 Grm. H_2O, entspr. 32,73 % C und 1,85 % H.

II. 0,5205 Grm. Subst. gaben 0,6813 Grm. AgBr, entspr. 55,71 % Br.[1])

[1]) Diese, sowie die nächstfolgenden Brombestimmungen wurden durch Erhitzen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

III. 0,5783 Grm. Subst. gaben 45,2 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 9,81 % N.

$C_6H_2Br_3 . N_2 . NHC_6H_5$.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	33,18 %	32,73	—	—
H_8	8	1,84 „	1,85	—	—
Br_3	240	55,30 „	—	55,71	—
N_3	42	9,68 „	—	—	9,81

Das Tribromdiazoamidobenzol lässt sich im trocknen Zustande sehr gut aufbewahren. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether, und schmilzt bei 104°.

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben, glänzenden, schiefen Prismen, die sich nach keiner Richtung symmetrisch spalten lassen, daher dem triklinen System angehören. Beim langen Kochen mit Alkohol wird es unter Stickstoffentwickelung zersetzt, durch Kochen mit Benzol dagegen nicht verändert.

Ich habe auch das Tribromdiazoamidobenzol mit Eisessig erhitzt in der Erwartung, dass es sich dabei nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_3 . N_2 . N\left\langle{H \atop C_6H_5}\right. = \left.{C_6H_2Br_3 \atop {C_6H_5 \atop H}}\right\rangle N + N_2$$

zerlegen werde, was aber nicht der Fall ist. Wird die Lösung erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, von denen man eine weitere Portion durch Versetzen des Filtrats mit Wasser gewinnen kann. Der ausgeschiedene Niederschlag besteht aus Tribromanilin, was durch den Schmelzpunkt und durch zwei Analysen nachgewiesen wurde.

I. 0,4380 Grm. Subst. gaben 0,3476 Grm. CO_2 und 0,0560 Grm. H_2O, entspr. 21,64 % C und 1,42 % H.

II. 0,4515 Grm. Subst. gaben 0,7731 Grm. AgBr, entspr. 72,86% Br.

$C_6H_2Br_3NH_2$.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_6	72	21,82 %	21,64	—
H_4	4	1,21 „	1,42	—
Br_3	240	72,72 „	—	72,86

Die aus Tribromdiazobenzolnitrat und Paratoluidin leicht zu erhaltende Diazoamidoverbindung — die ich nicht analysirt habe — liefert ebenfalls beim Erwärmen mit Eisessig Tribromanilin.

In den von mir beobachteten Umsetzungen mit Eisessig liegt der erste Fall vor, dass einige Diazoverbindungen demselben Wasserstoff entziehen, denn das Tribromdiazobenzolnitrat und Sulfat liefert, mit Eisessig gekocht, Tribrombenzol, und die Diazoamidoverbindungen von der Formel $C_6H_2Br_3.N_2.NHR'$ setzen sich in Tribromanilin um. Diese merkwürdige Reaction mit Eisessig könnte man vielleicht auf die Wirkung des Wassers zurückführen, welches noch spurenweise im Eisessig enthalten ist oder sich während der Reaction bildet. Diese Annahme findet darin ihre Bestätigung, dass ich unter den complicirten Zersetzungsprodukten der wässerigen Lösung des Tribromdiazobenzolnitrats Tribrombenzol nachweisen konnte. Auch habe ich bei der Anwendung der wässerigen Lösung des Nitrats zur Darstellung der Amidoazoverbindungen immer nur geringe Mengen von Tribrombenzol beobachtet. Diese abnorme Wirkung des Wassers wurde schon von E. Wroblewsky bei einigen substituirten Diazotoluolen beobachtet.[1] So giebt z. B. das schwefelsaure Metabromparadiazotoluol beim Erhitzen mit Wasser nicht Bromkresol, sondern Bromtoluol:

$$2C_7H_6Br.N_2.HSO_4 + 2H_2O = 2C_7H_6HBr + 2N_2 + O_2 + 2H_2SO_4,$$

während das isomere Metabromorthodiazotoluol mit Wasser Bromkresol giebt.

Um zu ermitteln, welche Zersetzungsprodukte des Eisessigs bei der Reaction auftreten, müsste man quantitative Mengen des chemisch reinen Materials anwenden. Auch dann wäre die Untersuchung des Produktes mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da man bei dem Process zu grosse Mengen Eisessig nöthig hat.

Von den zahlreichen möglichen Azoverbindungen, die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 147.

sich durch Einwirkung der aromatischen Amine oder deren Salze auf Diazosalze bilden, habe ich nur einige mit tertiären Aminen untersucht. Mit Diphenylamin konnte keine Azoverbindung erhalten werden.

Dimethylamidoazotribrombenzol

erhält man, wenn man eine abgekühlte alkoholische Lösung von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Tribromdiazobenzolnitrat — das in fester Form in kleinen Portionen zugegeben wird — versetzt; dabei scheidet sich die Azoverbindung krystallinisch aus. Das Produkt wird mit siedendem Alkohol behandelt, um das durch secundäre Umsetzung entstandene Tribrombenzol wegzuschaffen, oder man destillirt dieses mit Wasserdämpfen ab. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0,3210 Grm. Subst. gaben 0,4261 Grm. CO_2 und 0,0794 Grm. H_2O, entspr. 36,2 % C und 2,75 % H.

II. 0,6216 Grm. Subst. gaben 0,7640 Grm. AgBr, entspr. 52,3% Br.

III. 0,5825 Grm. Subst. gaben 43,4 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 9,34 % N.

$$C_6H_2Br_3N = NC_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	36,36 %	36,20	—	—
H_{12}	12	2,60 „	2,75	—	—
Br_3	240	51,95 „	—	52,3	—
N_3	42	9,09 „	—	—	9,34

Das Dimethylamidoazotribrombenzol ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in heissem Alkohol, leicht dagegen in heissem Eisessig, aus dem es, beim Erkalten der Lösung, sich in sehr schönen rothen Blättchen ausscheidet, die bei 161° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Es hat noch basische Eigenschaften und bildet schön krystallisirende Salze. Das Chlorid entsteht beim Behandeln der Base mit rauchender Salzsäure und scheidet sich in goldgelben Blättchen aus, die sich jedoch mit der Zeit dunkelroth färben. Die freie Base wird aus der heissen alkoho-

lischen Lösung des Chlorids wieder durch Ammoniak krystallinisch gefällt.

Methylphenylamidoazotribrombenzol

wird, analog der vorhergehenden Verbindung, aus Methyldiphenylamin und Tribromdiazobenzolnitrat erhalten. Das beigemengte Tribrombenzol wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt, der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2815 Grm. Subst. gaben 0,4464 Grm. CO_2 und 0,0750 Grm. H_2O, entspr. 43,27 % C und 2,96 % H.

II. 0,3205 Grm. Subst. gaben 21,8 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 8,54 % N.

$$C_6H_2Br_3N = NC_6H_4N\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}.$$

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{19}	228	43,51 %	43,27	—
H_{14}	14	2,68 „	2,96	—
N_3	42	8,01 „	—	8,54

Das Methylphenylamidoazotribrombenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht dagegen in heissem Eisessig, aus dem es in grossen rothbraunen Blättchen krystallisirt, die bei 138° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und löst sich nicht in rauchender Salzsäure.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, December 1882.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums;

von

Dr. Ernst Beckmann.

II. Ueber die basischen Haloïdsalze des Bariums.[1])

Die bei einer Darstellung von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium aus Chloraluminium und Baryt (Bd. **26**, S. 40) erhaltene Mutterlauge schied während des Einkochens nacheinander Krystallisationen ab, welche Barium und Chlor annähernd im gleichen Verhältniss wie die Trichlorbariumverbindung, aber Thonerde in stetig abnehmender Menge enthielten.

109. 1,0514 Grm. der ersten Krystallisation gaben 1,0054 Grm. $BaSO_4$
und 0,0854 „ Al_2O_3.
0,7797 „ „ „ „ gaben 0,6768 „ AgCl.

110. 0,9020 „ „ letzten „ „ 0,8914 „ $BaSO_4$
und 0,0127 „ Al_2O_3.
0,6448 „ „ „ „ gaben 0,5645 „ AgCl.

	Die Trichlorbarium-verbindung enthält	Gefunden. 109.	Gefunden. 110.
Al	5,57 % = 2 At.	4,34 % = 1,54 At.	0,69 % = 0,24 At.
Ba	55,47 „ = 4 „	56,23 „ = 4,00 „	58,11 „ = 4,00 „
Cl	21,56 „ = 6 „	21,47 „ = 5,90 „	21,66 „ = 5,75 „

Nach diesen Ergebnissen war zu vermuthen, dass Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium sich von einem isolirt darstellbaren basischen Chlorbarium der Zusammensetzung $BaO\,3BaCl_2$. aq herleite, und dass in analoger Weise die Substanzen $Al_2O_3BaOBaCl_2$. aq, $Al_2O_3BaOBaBr_2$. aq, $Al_2O_3BaOBaJ_2$. aq als Aluminate der basischen Haloïdsalze $BaOBaCl_2$. aq etc. zu betrachten seien.

Diese Beziehungen der halogenhaltigen Bariumaluminate zu den fraglichen Substanzen veranlassten mich zur eingehenden Beschäftigung mit den letzteren.

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **26**, 385 ff. u. 474 ff.

1. Basisches Chlorbarium.

Aus Chlorbarium, Barythydrat und nicht zu viel Wasser in der Wärme dargestellte Lösungen geben beim Erkalten Krystallisationen, welche sich von einem Gemenge der aufgelösten Substanzen durch höheren Barium- wie Chlorgehalt unterscheiden und — nach der Rechnung — als Mischungen eines basischen Chlorbariums der Zusammensetzung $BaOBaCl_2 . 5H_2O$ mit Barythydrat bezw. Chlorbarium betrachtet werden können.

111. Aus einer filtrirten Lösung von 73,2 Grm. (3 Mol.) Chlorbarium und 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat in wenig heissem Wasser krystallisirten nach theilweisem Erkalten fettglänzende Blätter. Durch Absaugen schnell von der Mutterlauge getrennt, wurden dieselben mit etwas warmem Wasser gewaschen und zwischen oft erneuten Lagen Fliesspapier rasch trocken gepresst.

0,5830 Grm. der gleichmässig gemischten Substanz gaben 0,5950 Grm. $BaSO_4$.

0,3382 Grm. derselben Substanz gaben 0,2035 Grm. AgCl.

112. Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von 24,4 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium in der 2½fachen Menge Wasser wurde mit 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat bis zu dessen Auflösung erwärmt. Beim Erkalten bildete sich eine Krystallisation von blendend weissen Blättchen; aus der davon abgetrennten Mutterlauge krystallisirte nach kurzer Zeit Barythydrat in den bekannten farnartigen Formen.

0,7524 Grm. der ersten Krystallisation gaben 0,6642 Grm. $BaSO_4$.
0,6106 „ „ „ „ „ 0,1895 „ AgCl.

113. Bei Verwendung von 146,4 Grm. (6 Mol.) Chlorbarium, seiner 2½fachen Menge Wasser und 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat begann nach zwölf Stunden die Abscheidung fast chlorfreien Barythydrats.

0,3720 Grm. Substanz gaben 0,2780 Grm. $BaSO_4$.
0,5150 „ „ „ 0,0170 „ AgCl.

Gefunden: Ba [43,49] 43,94 %; Cl 0,82 %.

Der Vereinigung von Baryt und Chlorbarium wird durch Wasser mächtig entgegengewirkt. Um den zersetzenden Einfluss des letztern möglichst abzuschwächen, lässt man zweckmässig die im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogenen Mengen Chlorbarium und Barythydrat aus einer mit denselben Substanzen bei Zimmertemperatur vollkommen gesättigten wässerigen Lösung krystallisiren.

114. Aus einer Auflösung von 36,6 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium und 47,2 Grm. (1 Mol.) Barythydrat in 350 Grm. der gesättigten Salzlösung resultirte binnen zwölf Stunden eine Krystallisation, von welcher

0,5212 Grm.	0,5323 Grm. $BaSO_4$ und
0,4962 „	0,3033 „ AgCl

lieferten.

115. 197 Grm. der beim vorigen Versuch gewonnenen Mutterlauge, 12,2 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium und 15,7 Grm. (1 Mol.) Barythydrat lieferten, während 24 Stunden, eine (vielleicht in Folge veränderter Zimmertemperatur) an Chlor weit ärmere Krystallisation.

0,6325 Grm. Substanz gaben 0,6017 Grm. $BaSO_4$.
0,3737 „ „ „ 0,1655 „ AgCl.

116. Verwendet: 150 Grm. Salzlösung, 29,52 Grm. (3 Mol.) Chlorbarium und 12,65 Grm. (1 Mol.) Barythydrat; von den abgeschiedenen, sofort nach dem Erkalten isolirten, fettglänzenden Blättchen gaben

0,5404 Grm.	0,5373 Grm. $BaSO_4$ und
0,4591 „	0,4150 „ AgCl.

Berechnung.

					Berechnet.	Gefunden.
111.	95,2	$BaOBaCl_2.5H_2O$		Ba	59,92 %	60,01 %
	4,8		$BaO.9H_2O$	Cl	14,98 „	14,89 „
112.	48,79	„		Ba	51,91 „	51,91 „
	51,21		„	Cl	7,68 „	7,68 „
114.	96,28	„		Ba	60,11 „	60,05 „
	3,72		„	Cl	15,15 „	15,12 „
115.	70,89	„		Ba	55,73 „	55,94 „
	29,11		„	Cl	11,16 „	10,95 „
116.	50,38	„		Ba	58,47 „	58,46 „
	49,62		$BaCl_2.2H_2O$	Cl	22,37 „	22,36 „

Die Zusammensetzung des letzterwähnten Präparates (116) passt auf ein Gemisch von 1 Mol. basischem Chlorbarium und 2 Mol. Chlorbarium.

$BaOBaCl_2 . 5H_2O + 2(BaCl_2 . 2H_2O)$ enthalten: Ba 58,36 %; Cl 22,68 %.

Wie im Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium und den S. 126 erwähnten Präparaten, findet sich hier das Verhältniss von $1 BaO : 3 BaCl_2$.

Wenn auch das Stattfinden einer chemischen Vereinigung von basischem Chlorbarium und Chlorbarium zu einer Substanz $BaO3BaCl_2 . 9H_2O$, also ohne Aenderung des Wassergehaltes, kaum vermuthet werden durfte, so habe

ich doch geprüft, ob das in dem genannten Präparate enthaltene Wasser sich so verhielt, wie bei Voraussetzung eines Gemenges zu erwarten war.

Durch Vergleichung der Gewichtsverluste, welche dieselben Quantitäten von a) Chlorbarium, b) Barythydrat, c) mit Barythydrat verunreinigtem basischem Chlorbarium, d) dem in Rede stehenden Präparat über Schwefelsäure und Aetzkali in gleichen Zeiträumen erfahren, ergiebt sich, dass wirklich nur eine Mischung und nicht eine einheitliche Substanz vorliegt, als deren Aluminat Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium hätte gelten können.

117.

	a) $BaCl_2 . 2H_2O$ 1,0017 Grm. hatten an Wasser verloren:			b) $BaO . 9H_2O$ 0,9977 Grm. hatten an Wasser verloren:		
	Gewicht.	%	Mol.	Gewicht.	%	Mol.
Nach 2 Wochen	0,0815	8,14	1,10	0,3970	39,79	6,97
„ 3 „	0,0865	8,64	1,17	0,3970	39,79	6,97
„ 4 „	0,0890	8,88	1,20	0,3970	39,79	6,97
„ Erhitzen bis fast zum Glühen (Controle).	0,1499	14,96	2,03	0,4527	45,37	7,95

	c) Präparat 114 1,0020 Grm. hatten an Wasser verloren:			d) Präp. 116 0,9985 Grm. hatten an Wasser verloren:		Wasserverl. d. Präp. 116, berechnet unter der Voraussetzg., dass es ein Gemenge ist.
	Gewicht.	%	Mol. aus $BaOBaCl_2 5H_2O$	Gewicht.	%	
Nach 2 Wochen	0,0291	2,90	0,37	0,0548	5,49	4,78
„ 3 „	0,0678	6,77	1,37	0,0730	7,31	7,05
„ 4 „	0,0723	7,22	1,49	0,0760	7,61	7,41
„ Erhitzen bis fast zum Glühen (Controle).	0,1676	16,73	3,91	0,1517	15,19	15,37

Bemerkungen: a) Nach den mitgetheilten Zahlen hält Chlorbarium sein zweites Mol. Wasser nicht so fest gebunden,

als gewöhnlich angenommen wird, und schon bei Zimmertemperatur findet langsames Entweichen desselben in trockene Luft statt.[1])

b) Uebereinstimmend mit früheren Angaben[2]), werden durch trockene Luft, bei Zimmertemperatur, dem Barythydrat 7 Mol. Wasser entzogen.

c) Basisches Chlorbarium hält sein Wasser energischer zurück, als dies eine theilweise entwässerte, gleich zusammengesetzte Mischung von Chlorbarium und Barythydrat thun würde.

Basisches Chlorbarium besteht aus fettglänzenden Blättchen von salzig-ätzendem Geschmack, welche durch Wasser Zersetzung erleiden.

Aus einer heissen Auflösung, 1 = 4, scheidet sich in der Kälte reines Barythydrat ab.

Beim Erhitzen werden die Blättchen, unter Entweichen von Wasser, zunächst matt, undurchsichtig, ohne die Form zu ändern; in der Glühhitze schmilzt die Substanz zur klaren Flüssigkeit, giebt sodann unter Aufschäumen nochmals Wasser ab und wird schliesslich wieder fest.

Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen. — Weil den zur Verwendung kommenden Präparaten stets Barythydrat bezw. Chlorbarium beigemengt ist, muss vorweg bemerkt werden, dass diese Substanzen beim Erhitzen auf 120° im Gasstrom ihr Wasser rasch bis auf 1 Molekül bezw. vollständig verlieren, und dass bei andauernder Glühhitze auch das Barythydrat alles Wasser an trockenes Wasserstoffgas abgiebt.

Wie unter Berücksichtigung des Gesagten der Versuch zeigt, entweichen aus der Verbindung $BaO\,BaCl_2 . 5\,H_2O$ beim Erhitzen auf 120° genau 4 Mol. Wasser. Das fünfte Mol. Wasser beginnt erst jenseits des Schmelzpunktes der Substanz frei zu werden. Um einige Gramm der letzteren

---

[1]) Guthrie, Liebig's Jahresber. 1878, S. 57, giebt an, dass es im trockenen Luftstrom erst oberhalb 60° austrete.

[2]) Bloxam, Liebig's Jahresber. 1859, S. 131.

völlig zu entwässern, ist, wie bei Barythydrat (vgl. S. 139), mehrstündiges Erhitzen zum Rothglühen unter gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserstoff erforderlich. Schliesslich hinterbleibt eine steinharte Masse oder, wenn (wie in Präparat **116**) viel Chlorbarium beigemischt ist, ein schwammartig aufgetriebener Rückstand.[1])

I. 1,0005 Grm. des Präparates **114** gaben während zweistündigen Erhitzens auf 120° 0,1682 Grm. H_2O ab; aus dem Rückstand entwichen beim Glühen in Wasserstoff 0,0393 Grm. H_2O.

II. 1,5098 Grm. des Präp. **115** verloren bei 120° 0,3715 Grm. H_2O.

III. 1,0115 „ „ „ **116** „ „ „ 0,1545 „ „ ; der weitere Gewichtsverlust beim Glühen in Wasserstoff betrug 0,0208 Grm.

	Präparat **114**.		Präparat **115**.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefund.
Lose gebundenes Wasser	17,08 %	16,81 %	24,63 %	24,61 %
Fest „ „	4,05 „	3,93 „	4,49 „	—

	Präparat **116**.	
	Berechnet.	Gefunden.
Lose gebundenes Wasser	15,37 %	15,27 %
Fest „ „	2,01 „	2,06 „

In Uebereinstimmung mit den gewonnenen Resultaten, findet die Zusammensetzung des basischen Chlorbariums den einfachsten Ausdruck in der Formel $Ba\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}.2H_2O$, wonach die Verbindung als das bekannte wasserhaltige Chlorbarium erscheint, in welchem die Hälfte des Chlors durch Hydroxyl ersetzt ist.[2])

Auf das vom lose gebundenen Wasser befreite basische Chlorbarium wirkt Kohlensäure (wie auf getrocknetes Baryt-

[1]) Kommt es bloss darauf an, das fester gebundene Wasser zu bestimmen, so führt man das Erhitzen zweckmässig im Porcellanschiffchen aus, weil alsdann durch chemische Einwirkung des Porcellans auf den Baryt die Wasserabspaltung befördert wird; soll aber der Rückstand zu weiteren Versuchen dienen, so ist die Verwendung eines Schiffchens aus Platin angezeigt, indem auf dieses Metall der Baryt bei Ausschluss von Sauerstoff nicht einwirkt.

[2]) André ist bei seiner Untersuchung über Bariumoxychlorid (Compt. rend. **93**, 58) zu abweichenden Resultaten gelangt. Bezüglich derselben verweise ich auf meine früheren Besprechungen, Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 2157.

hydrat, S. 140) bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur kaum ein; wenn aber bis nahe zum Glühen erhitzt wird, geht die Reaction so rasch vor sich, dass die Substanz gar nicht zum Schmelzen kommt.

118. 0,8370 Grm. des auf 150° erhitzt gewesenen Präparates 114 zeigten nach $^1/_2$ stündigem Glühen in trockener Kohlensäure eine Gewichtszunahme von 0,0572 Grm., entsprechend einer Absorption von 96,87 % der zur Sättigung des Baryts erforderlichen Kohlensäure.

Vollständig entwässerte Substanz wird in Folge ihrer compacten Beschaffenheit auch bei Glühhitze durch Kohlensäure nur unvollkommen zersetzt.

2. Basisches Brombarium.

Sättigt man Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Brombarium wie auch Barythydrat und löst in der erhaltenen Flüssigkeit von den genannten Substanzen noch den Molekulargewichten entsprechende Mengen durch Erwärmen auf, so krystallisirt beim nachfolgenden Erkalten dem basischen Chlorbarium analog zusammengesetztes basisches Brombarium.

Die Zahlen der Analysen passen auf ein Gemenge der Verbindung $BaO\,BaBr_2 . 5H_2O$ mit Barythydrat.

119. Aus 218 Grm. Salzlösung, worin noch 33,3 Grm. (1 Mol.) Brombarium und 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat aufgelöst worden waren, schieden sich so viel Krystallblätter ab, dass nur 95 Grm. Mutterlauge abgegossen werden konnten. Ausbeute an Krystallen: 23 Grm.

0,6657 Grm. davon gaben 0,5680 Grm. $BaSO_4$.
0,5120 „ „ „ 0,3273 „ AgBr.

120. Bei Verwendung derselben Menge Salzlösung, aber nur halb so viel Brombarium und Barythydrat wie vorhin, nahmen die zu blumenkohlartigen Drusen vereinigten Blättchen schliesslich das halbe Volumen der Flüssigkeit ein.

0,3780 Grm. Substanz gaben 0,3245 Grm. $BaSO_4$.
0,3008 „ „ „ 0,1935 „ AgBr.

Berechnung.

					Berechnet.	Gefunden.
119.	92,09	$BaO\,BaBr_2 . 5H_2O$		Ba	50,17 %	50,17 %
	7,91		$BaO . 9H_2O$	Br	27,29 „	27,20 „
120.	92,80	„		Ba	50,22 „	50,48 „
	7,20		„	Br	27,50 „	27,37 „

Was bei dem basischen Chlorbarium bezüglich des Aussehens, Geschmackes, Verhaltens gegen Wasser und Hitze gesagt ist, gilt auch für die vorerwähnten Präparate.

Die Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen hat zu ganz analogen Ergebnissen geführt, wie bei der Chlorverbindung, und darf somit die Zusammensetzung des untersuchten basischen Brombariums durch die Formel $Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.2H_2O$ ausgedrückt werden.

I. 1,2558 Grm. des Präparates 119 entliessen während zweistündigen Erhitzens auf 120° im Luftstrome 0,1999 Grm. H_2O; der Rückstand erlitt beim Glühen in Wasserstoff einen Gewichtsverlust von 0,0453 Grm.

II. 0,9967 Grm. des Präp. 120 verloren bei 120° 0,1547 Grm. H_2O.

	Präparat 119.		Präparat 120.	
	Berechn.	Gefunden.	Berechn.	Gefunden.
Lose gebundenes Wasser	15,90 %	15,92 %	15,66 %	15,52 %
Fest „ „	3,52 „	3,61 „	—	—

Kohlensäure wirkt auf basisches Brombarium ganz ebenso wie auf die entsprechende Chlorverbindung.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Thonerdemonobaryt-Monobrombarium wurde (Bd. 26, S. 490) beobachtet, dass aus wässerigen, überschüssiges Brombarium enthaltenden Barytlösungen durch Zusatz von Alkohol basisches Brombarium zur Abscheidung gelangt.

Ungeachtet der Verwendung heisser Flüssigkeiten und beträchtlicher Mengen Alkohol besitzen die so gewonnenen Präparate einen höheren Wassergehalt als die bisher besprochenen. Die Resultate der Analysen machen sehr wahrscheinlich, dass eine Verbindung der Zusammensetzung: $BaO\,BaBr_2.7H_2O = Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.3H_2O$ sich bildet.

121. Eine Lösung von 3 Thln. (1 Mol.) Barythydrat u. 10 Thln. (3,2 Mol.) Brombarium in 30 Thln. Wasser wird auf Zusatz von 30 Thln. Alkohol gefällt. An die Stelle des durch Erwärmen wieder gelösten Niederschlages tritt beim Erkalten eine aus grossen, durchsichtigen Blättern bestehende Krystallisation.

0,5303 Grm. derselben gaben 0,4283 Grm. $BaSO_4$.
0,4465 „ „ „ 0,2722 „ AgBr.

122. Wird die im vorigen Versuch gebrauchte Menge Alkohol auf das 4fache gesteigert, so entsteht schon in der Hitze eine kleinkrystallinische Fällung; dieselbe nimmt beim Erkalten bedeutend zu.

0,5040 Grm. Substanz gaben 0,4005 Grm. $BaSO_4$.
0,5550 „ „ „ 0,3490 „ AgBr.

Berechnung.

				Berechnet.	Gefunden.
121.	93,95	$BaO BaBr_2 . 7 H_2O$	Ba	47,32 %	47,49 %
	6,05	$BaO . 9 H_2O$	Br	26,10 „	25,94 „
122.	97,93	$BaO BaBr_2 . 7,54 H_2O$	Ba	46,72 „	46,72 „
	2,07	„	Br	26,76 „	26,76 „

Hiernach passt der Barium- und Bromgehalt des Präparates 121 gut auf ein Gemenge von Barythydrat mit der Substanz $BaOBa Br_2 . 7H_2O$. Präparat 122 erweist sich als etwas wasserreicher, was wohl zum Theil darauf beruhen dürfte, dass dem hier vorliegenden, feinen Pulver noch etwas Wasser mechanisch anhaftete.

3. Basisches Jodbarium.

Aus einer heissen Lösung von 1 Theil Barythydrat und der fünffachen Menge Jodbarium (1 Mol. u. 3,2 Mol.) in nur 5 Theilen Wasser krystallisirt beim Stehen jodfreies Barythydrat.

Dagegen wird basisches Jodbarium erhalten, wenn man äquivalente Mengen Barythydrat und theilweise entwässertes Jodbarium aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung der Salze krystallisiren lässt.

Die gewonnenen Präparate sind nach ihrer analytischen Zusammensetung als Gemenge von Barythydrat mit einer gemäss der Formel $BaO Ba J_2 . 9 H_2O$ zusammengesetzten Substanz zu betrachten.

123. In 95 Grm. Salzlösung wurden durch Erwärmen 8,8 Grm. (1 Mol.) Jodbarium mit 2,81 Mol. H_2O (144) und 6,3 Grm. (1 Mol.) Barythydrat gelöst. Nach dem Erkalten konnten 9 Grm. Krystalle gesammelt werden.

0,4293 Grm. Substanz gaben 0,2872 Grm. $BaSO_4$.
0,4820 „ „ „ 0,2835 „ AgJ.

124. Die im vorigen Versuch erhaltenen 80 Grm. Mutterlauge lösten 16,2 Grm. (1 Mol.) des dort verwendeten Jodbariums und 9,5

Grm. (1 Mol.) Barythydrat, selbst bei Siedhitze, erst nach Zusatz von 5 Grm. Wasser auf. Ausbeute an Krystallen: 13 Grm.; Gewicht der verbleibenden Mutterlauge: 73 Grm.

0,4343 Grm. der Krystalle gaben 0,2884 Grm. $BaSO_4$.
0,5327 „ „ „ „ 0,3267 „ AgJ.

125. Um ein von Barythydrat möglichst freies Präparat zu erhalten, wurde bei einem Versuche so viel Jodbarium angewendet, dass ein Theil desselben neben basischem Jodbarium auskrystallisirte. Das Jodbarium war, wegen seiner grossen Zerfliesslichkeit, durch Pressen zwischen feuchtem Filtrirpapier leicht zu beseitigen.

0,2187 Grm. der also gewonnenen Substanz gaben 0,1455 Grm. $BaSO_4$.
0,5597 „ „ „ „ „ „ 0,3623 „ AgJ.

Berechnung.

					Berechnet.	Gefunden.
123.	88,35	$BaOBaJ_2 . 9H_2O$		Ba	39,36 %	39,34 %
	11,65		$BaO . 9H_2O$	J	31,79 „	31,79 „
124.	92,11	„		Ba	39,18 „	39,05 „
	7,89		„	J	33,14 „	33,14 „
125.	97,22	„		Ba	38,94 „	39,12 „
	2,78		„	J	34,98 „	34,98 „

Schon das Aussehen des basischen Jodbariums deutet darauf hin, dass seine Zusammensetzung derjenigen der bezüglichen Chlor- oder Bromverbindung nicht analog ist. Basisches Jodbarium krystallisirt nämlich in kurzen, glasglänzenden, durchscheinenden, gerieften, dicknadelförmigen Prismen mit undeutlich ausgebildeten Enden. Abweichend vom Jodbarium (s. S. 144 ff.), ist es nicht zerfliesslich und bleibt in lufthaltigen Gefässen auch bei Einwirkung des Sonnenlichtes vollkommen weiss (Gelbwerden würde eine Verunreinigung mit Jodbarium anzeigen).

An trockener Luft verwittert basisches Jodbarium sehr rasch. Sein Geschmack ist bitter, salzig, ätzend. Durch Wasser wird es, gleich dem basischen Chlor- und Brombarium, zersetzt.

Nur bei sehr allmählichem Erhitzen bewahrt basisches Jodbarium seine Form; rasch erhitzt, schmilzt es, um alsbald wieder fest zu werden. In der Glühhitze verhält sich der Rückstand wie die vom lose gebundenen Wasser befreite Chlor- bezw. Bromverbindung, vorausgesetzt, dass

keine Luft einwirkt; — Sauerstoff treibt bei höherer Temperatur Jod aus.

Die Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen haben auch hier ergeben, dass das auf je 2 At. Ba vorhandene Wasser bis auf 1 Molekül bereits bei 120° entweicht, während das letzte Molekül erst durch andauerndes Glühen ausgetrieben wird. Man ist hiernach berechtigt, basisches Jodbarium durch die Formel $Ba\begin{cases}J\\OH\end{cases}.4H_2O$ zu bezeichnen.

I. 1,0193 Grm. des Präparates **123** entliessen bei 120° während zweistündigen Erhitzens im Luftstrome 0,2283 Grm. H_2O; der Rückstand verlor beim Glühen in reinem Wasserstoff binnen 2½ Stunden 0,0305 Grm. H_2O.

II. 0,5102 Grm. des Präparates **124** verloren bei 120° im Wasserstoffstrome 0,1132 Grm. H_2O.

	Präparat 123.		Präparat 124.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Lose gebundenes Wasser	23,35 %	22,40 %	22,40 %	22,19 %
Fest „ „	2,92 „	2,99 „	—	—

Beim Erhitzen in trockener Kohlensäure verhält sich basisches Jodbarium ebenso wie basisches Chlor- und Brombarium. Nur durch lufthaltige Kohlensäure wird Jod ausgetrieben.

126. Als 0,7785 Grm. des bei 120° entwässerten Präparates **124** in Kohlensäure geglüht wurden, vermehrte sich das Gewicht um 0,0365 Grm., entsprechend einer Aufnahme von 90,12 % der zur Sättigung des Baryts erforderlichen Menge des Gases.

Alkohol, welcher (nach S. 133) aus einer wässerigen Lösung von Baryt und Brombarium basisches Brombarium fällt, kann zur analogen Darstellung von basischem Jodbarium nicht dienen. Wegen geringerer Beständigkeit des basischen Jodbariums wird auch aus relativ viel Jodbarium enthaltenden Barytlösungen — von Jod fast freies — Barythydrat abgeschieden (vgl. dieses S. 142).

127. Vermittelst 3 Grm. (1 Mol.) Barythydrat, 15 Grm. (3,2 Mol.) Jodbarium, 30 Grm. Wasser und 30 Grm. Alkohol wurde eine Abscheidung gewonnen, von welcher 1,1350 Grm. nur 0,0090 Grm. AgJ = 0,43 % J lieferten.

Bemerkungen zur Ableitung der Bariumaluminate aus basischen Haloïdsalzen.

Aus den oben als existirend erwiesenen basischen Haloïdsalzen $Ba\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. . aq$; $Ba\left\{\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}\right. . aq$; $Ba\left\{\begin{matrix}J\\OH\end{matrix}\right. . aq$ lassen sich Thonerdemonobaryt-Monochlor-, -brom-, -jodbarium leicht ableiten, indem man das festgebundene Wasser durch Thonerde im Sinne folgender Gleichung ersetzt denkt:

$$\begin{matrix}Ba\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.\\Ba\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix} + Al_2O_3 + \text{Wasser} = \begin{matrix}Ba\\ \\Ba\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl\\O\\O\\Cl\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\} Al_2O_3 + \text{Wasser}.$$

Dass in den Aluminaten kein so fest gebundenes Wasser vorhanden ist wie in den basischen Haloïdsalzen, hat der Versuch bestätigt.

Wird die Richtigkeit der Formel $Al_2O_2\left\{\begin{matrix}OBaCl\\OBaCl\end{matrix}\right. . 11H_2O$ für Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium zugegeben, so liegt es nahe, die Trichlorbariumverbindung als ein Doppelsalz von 1 Molekül desselben und 2 Molekülen Chlorbarium = $Al_2O_2\left\{\begin{matrix}OBaCl\\OBaCl\end{matrix}\right. . 2\,BaCl_2 . 6\,H_2O$ zu betrachten.

Eine Umwandlung der wie oben formulirten Monochlorbariumverbindung in Thonerdedibaryt müsste wohl im Sinne nachstehender Gleichung erfolgen:

$$Al_2O_2\left\{\begin{matrix}OBaCl\\OBaCl\end{matrix}\right. + 2\,Ba\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = Al_2O_2\left\{\begin{matrix}OBaOH\\OBaOH\end{matrix}\right. + 2\,Ba\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. .$$

Die hiernach für Thonerdedibaryt sich ergebende Formel wird indessen, wie auch schon (Bd. 26, S. 418) bemerkt worden ist, durch Versuche nicht gestützt, indem das fester gebundene Wasser des Thonerdedibaryts sich ganz abweichend von dem Wasser des getrockneten Barythydrats, $Ba\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, verhält.

Immerhin erscheint es gerathen, für Bariumaluminate vorerst nur solche Formeln zu gebrauchen, welche nichts weiter als das Resultat der Analyse zur Anschauung bringen.

III. Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums.

1. Barythydrat.

Aus heissen wässerigen Barytlösungen von genügender Concentration krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur Barythydrat, welches auf je 1 Mol. BaO nach Filhol $8H_2O$, nach Smith, Bloxam, Mohr $9H_2O$, nach H. Rose, Noad, Rosenstiehl u. Rühlmann, Phillips, Berthelot[1]) und neuerdings André[2]) $10H_2O$ enthalten soll.

Wenn die Ausscheidung langsam stattfindet, so bilden sich durchsichtige, farnartige Blätter, welche, in der Mutterlauge belassen, sich während einiger Wochen in wasserhelle, dicke, kurze, meist mit einander verwachsene Krystalle verwandeln. Ist aber, was oft geschieht, beim Erkalten zunächst eine übersättigte Lösung entstanden, so erfolgt nachher die Krystallisation sehr schnell und liefert glänzende Schüppchen. In allen Fällen jedoch entspricht nach meinen Versuchen die Zusammensetzung der gewonnenen Präparate der Formel $BaO.9H_2O$ oder $Ba(OH)_2.8H_2O$. Die abweichenden früheren Angaben sind, wenn nicht durch analytische Fehler veranlasst, darauf zurückzuführen, dass die untersuchte Substanz entweder etwas verwittert oder nicht vollkommen trocken war.

Ueber Schwefelsäure entlässt Barythydrat, wie auch Bloxam[3]) angiebt, bei Zimmertemperatur 7 Mol. H_2O (s. Versuch **117b**). Dagegen trifft die Behauptung von Smith[4]), dass durch Erhitzen auf 100° ebenfalls nur 7 Moleküle und erst bei Glühhitze[5]) ein weiteres, achtes Mol. Wasser ausgetrieben werden, nicht zu. Schon eine Temperatur von 75° genügt, auch das achte Mol. Wasser zu entfernen.

---

[1]) Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie Bd. 2, Abtheil. 1, S. 259.

[2]) André, Compt. rend. **93**, 58.

[3]) Bloxam, Liebig's Jahresber. **1859**, S. 131.

[4]) Smith, Phil. Mag. **9**, 87.

[5]) Siehe auch Bloxam, a. a. O.

Das letzte Mol. Wasser entweicht erst bei andauerndem Glühen im Wasserstoffstrom. Wird im Platinschiffchen operirt, so hinterbleibt reiner wasserfreier Baryt als blendend weisse, krystallinische, harte Masse.

128. 0,3475 Grm. der erwähnten dicken, kurzen Krystalle von Barythydrat gaben 0,2560 Grm. $BaSO_4$.

Wasserbestimmungen (vgl. Bd. **26**, S. 421, Bemerkung):

129. I. Verwendet: 1,0035 Grm. farnartige Krystalle.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O	% pro Stunde.
Wasserstoff und Platinschiffchen.	75	1 Stde.	0,3565	35,53	6,22	35,53
	75	2 „	0,4158	41,43	7,25	3,00
	75	9 „	0,4450	44,33	7,76	0,32
	75	3 „	0,4585	45,69	8,00	0,45
	75	1 „	0,4588	45,72	8,00	0,03
	Rgl.	2 „	0,5078	50,60	8,86	2,44
	„	3 „	0,5152	51,34	8,98	0,25
	„	3 „	0,5152	51,34	8,98	0,00

129. II. Verwendet: 1,000 Grm. farnartige Krystalle.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O	% pro Stunde.
Luft.	100	1 Stde.	0,4450	44,50	7,79	44,50
	140	1 „	0,4572	45,72	8,00	

Ein Schmelzen der Substanz wurde durch allmähliche Temperatursteigerung vermieden.[1])

130. Verwendet: 1,0057 Grm. in Schüppchen krystallisirte Substanz.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O	% pro Stunde.
Luft.	100	6 Stdn.	0,4332	43,07	7,54	7,18
	100	3 „	0,4602	45,76	8,01	

Durch rasches Erhitzen trat Schmelzung ein.[1])

[1]) Erhitzt man Barythydrat zum Schmelzen (der Schmelzpunkt liegt bei 78,5°, steigt aber, wenn die Substanz während des Erhitzens Wasser verliert), so giebt es nachher an darüber geführte trockene Luft bei 100° viel langsamer Wasser ab, als wenn durch allmähliches Erwärmen ein Zusammenschmelzen vermieden wird. Im letzteren Falle schreitet offenbar die Dissociation rascher vor, weil die Substanz weniger compact ist und dem Gase mehr Oberfläche darbietet.

Berechnet. für $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$.			Gefunden.			
			128.	129 I.	129 II.	130.
BaO	= 153	= 48,57 %	48,37	—	—	—
H_2O	= 18	= 5,71 „	—	5,62	—	—
$8 H_2O$	= 144	= 45,72 „	—	45,72	45,72	45,76
	315	100,00				

Getrocknetes Barythydrat, $Ba(OH)_2$, giebt sein so fest gebundenes Wasser sehr rasch bei mässigem Erhitzen mit dichromsaurem Kali ab.

131. I. 0,5925 Grm. $Ba(OH)_2$, mit der 10fachen Menge dichromsaurem Kali innig gemengt und bis zum beginnenden Schmelzen desselben erhitzt (vgl. Versuch **19**), lieferten 0,0632 Grm. H_2O.

II. 0,4961 Grm. Substanz, in gleicher Weise behandelt, gaben 0,0534 Grm. H_2O.

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
BaO	= 153	= 89,48 %	—	—
H_2O	= 18	= 10,52 „	10,67 %	10,76 %
	171	100,00		

Nicht getrocknetes Barythydrat $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ wird durch dichromsaures Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser zersetzt.

Trockene Kohlensäure wirkt bei 120° noch nicht auf getrocknetes Barythydrat ein. Erhitzt man aber bis nahe zum Glühen, so entweicht das Wasser rasch, während die Substanz, ohne zu schmelzen, stark schwindet. Nach einiger Zeit hinterbleibt reiner, kaum alkalisch reagirender kohlensaurer Baryt.

132. 0,4183 Grm. $Ba(OH)_2$ in CO_2

½ Stunde auf 120° erhitzt: Gewicht constant,
2 Stunden „ 180° „ : Zunahme 0,0015 Grm.,

entspr. der Absorption von 2,37 % der zur Sättigung erforderlichen CO_2.

133. 0,5428 Grm. $Ba(OH)_2$ in CO_2

¼ Stunde nicht ganz zum Glühen erhitzt: Zunahme 0,0812 Grm.,
¼ „ „ „ „ „ „ Gesammtzunahme 0,0822 „ ,
= 99,61 % der berechneten CO_2.

Auch wasserfreier Baryt nimmt nahe der Glühhitze rasch trockene Kohlensäure auf, indessen ist selbst mehrstündige Behandlung nicht ausreichend, den Process zu Ende zu führen.

134. 2,4740 Grm. BaO (aus $Ba(NO_3)_2$) in CO_2

$^1/_2$ Stunde nahe zum Glühen erhitzt:	Zunahme	0,5410	Grm.,
1 „ „ „ „ „ , „	Gesammt- „	0,5575	„ ,
1 „ zur mässigen Rothgluth erhitzt: „	„	0,5615	„ .

Im Ganzen sind 79,07 % der berechneten CO_2 absorbirt worden.

Bekanntlich geht Bariumoxyd bei geeignetem Erhitzen an der Luft in Bariumsuperoxyd, BaO_2, über. Nach den vorliegenden Mittheilungen[1]) darf bei Darstellung des letzteren dunkle Rothgluth nicht überschritten werden, wohingegen nach meinen Versuchen die Sauerstoffabsorption bei einer mindestens als Kirschrothgluth zu bezeichnenden Temperatur am raschesten erfolgt.

Auch erscheint es mir fraglich, ob, wie angenommen wird, für die Entstehung von Bariumsuperoxyd die Mitwirkung von Wasser erforderlich ist, indem selbst Bariumoxyd, dessen Gewicht während mehrstündigen Glühens im Wasserstoffstrom constant bleibt, beim Ueberleiten von schwefelsäuretrockener kohlensäurefreier Luft Sauerstoff absorbirt.

135. Der 0,4883 Grm. betragende Glührückstand von der Wasserbestimmung **129** I nahm während $3^1/_2$ stündigen Glühens in Luft um 0,0442 Grm. zu, entsprechend einer Verwandlung von 86,52 % des Baryts in Superoxyd. Beim Ueberleiten von Wasserstoff schmolz das Product in Folge der Bildung von Barythydrat.

Durch Glühen von salpetersaurem Baryt gewonnener, hellgrauer wasserfreier Baryt wird durch kurzes Glühen im Wasserstoffstrom unter geringer Gewichtsvermehrung blendend weiss.

Bei nachfolgendem Glühen in Luft färbt sich die Substanz grauweiss, schliesslich grüngelb.

136. 3,3925 Grm. in Wasserstoff entfärbten wasserfreien Baryts lieferten während 20 Minuten unter Aufnahme von 0,1598 Grm. = 4,71 % O

---

[1]) Z. Beisp. Boussignault, Compt. rend. 32, 261.

eine grauweisse Substanz. Nach im Ganzen zwei Stunden fand keine Gewichtszunahme mehr statt. Das nun grüngelbe Product hatte insgesammt 0,2563 Grm. = 7,55 % O absorbirt, entsprechend einer Verwandlung von 72,18 % der angewendeten Substanz in Superoxyd.

Aus Barythydrat, gemäss den Angaben von Boussignault[1]), glatt Bariumsuperoxyd zu gewinnen, ist mir nicht gelungen. Im Platinschiffchen erhitztes Barythydrat greift beim Ueberleiten von Luft das Metall heftig an und wird binnen Kurzem schwarz. Dabei scheint eine Abspaltung von Wasser kaum rascher vor sich zu gehen, als wenn ein Wasserstoffstrom zur Verwendung kommt.

Schliesslich möge Erwähnung finden, dass fast alle chemischen Lehr- und Handbücher[2]) angeben, Barytwasser werde durch Alkohol nicht gefällt, während schon im Jahre 1799 Guyton[3]) sich in gegentheiligem Sinne geäussert hat.

Eine Mischung gleicher Vol. Alkohol und Wasser vermag bei 15° noch nicht 1/2 pCt. ihres Gewichtes Barythydrat gelöst zu erhalten.

137. In 200 Grm. Alkohol von 50 Volumprocenten wurden 2 Grm. Barythydrat durch Erwärmen gelöst. Nach 24 Stunden gaben 26,7 Grm. der von den gebildeten Krystallen abgegossenen Flüssigkeit 0,0855 Grm. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von 0,43 % Barythydrat.

2. Chlorbarium.

Bereits früher (S. 129 u. 130) ist mitgetheilt worden, dass Chlorbarium ($BaCl_2 . 2 H_2O$) über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mehr als 1 Mol. H_2O abgiebt.

Erhitzt man das Salz im trockenen Luftstrom auf 75°, so entweicht das zweite Mol. Wasser, obwohl viel langsamer als das erste, vollkommen und ziemlich gleichmässig.

---

[1]) Boussignault, a. a. O.

[2]) Z. B. Neues Handwörterb. d. Chem. 1, 962.

[3]) Guyton, Ann. de chimie 31, 261.

138. Wasserbestimmung.

Verwendet: 1,0185 Grm. $BaCl_2 . 2H_2O$.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Luft.	75	2 Stdn.	0,0780	7,66	1,04	3,83
	75	6 „	0,1335	13,11	1,78	0,91
	75	2 „	0,1488	14,61	1,98	0,75
	75	2 „	0,1497	14,70	1,99	0,05

Gefunden: H_2O [14,76] 14,70 %.

Sauerstoff und Kohlensäure wirken bei Ausschluss von Feuchtigkeit auf rothglühendes, noch ungeschmolzenes Chlorbarium nicht merklich ein. Selbst wenn trockene lufthaltige Kohlensäure mit schmelzendem Chlorbarium längere Zeit in Berührung bleibt, werden nur geringe Mengen desselben zersetzt.

139. Während mehrerer Stunden im Platintiegel, unter Zuleitung trockener lufthaltiger Kohlensäure, über dem einfachen Bunsen'schen Brenner geglühtes Chlorbarium löste sich in Wasser zu einer neutralen, klaren Flüssigkeit.

Als 3 Grm. Chlorbarium eine Stunde hindurch über dem Gebläse geschmolzen wurden, hinterblieb ein in Wasser etwas trübe löslicher Rückstand, von welchem 1,7932 Grm. 0,0093 Grm. CO_2 gaben, d. h. 2,45 % der zur völligen Zersetzung des Chlorbariums erforderlichen Menge.

3. Brombarium.

Aus wässeriger Lösung krystallisirtes Brombarium ($BaBr_2 . 2H_2O$) stimmt im Aussehen, wie auch die von Rammelsberg[1]) gegebenen Abbildungen sofort erkennen lassen, mit Chlorbarium nicht überein. Bald werden kurze, bald sehr lange Prismen gewonnen, deren zugespitzte Enden scheinbar monoklin ausgebildet sind.

Durch Erhitzen im trockenen Gase auf 75° kann aus dem Salze, abweichend vom Chlorbarium, nur 1 Mol. H_2O ausgetrieben werden. Die Abgabe von weiterem Wasser erfolgt selbst bei 120° nur äusserst langsam.

---

[1]) S. Pogg. Ann. **122**, 616.

Wasserbestimmungen.

140. Verwendet: 1,0150 Grm. $BaBr_2 . 2H_2O$.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Luft.	75	2 Stdn.	0,0560	5,52	1,02	2,76
	75	2 „	0,0565	5,57	1,03	0,03
	85	1 „	0,0565	5,57	1,03	0,00
	100	3 „	0,0736	7,25	1,34	0,56
	100	3 „	0,0807	7,95	1,47	0,23
	180	1 „	0,1123	11,06	2,04	3,11

141. Verwendet: 1,0042 Grm. $BaBr_2 . 2H_2O$.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Luft.	120	1 Stde.	0,0582	5,80	1,07	5,80
	120	7 „	0,0927	9,23	1,71	0,49
	120	7 „	0,0977	9,73	1,80	0,07
	150	1 „	0,1054	10,50	1,94	0,77
	150	1 „	0,1089	10,84	2,00	0,34
	190	1 „	0,1089	10,84	2,00	0,00

Gefunden: **140.** H_2O [10,82] 11,06 %.
141. H_2O [10,82] 10,84 „.

Gegen Kohlensäure und Sauerstoff verhält sich Brombarium bei mässiger Rothgluth indifferent, wie Chlorbarium.

4. Jodbarium.

Jodbarium krystallisirt aus wässeriger Lösung in Form dicker, geriefter Prismen, welche, abweichend von denjenigen des Brombariums, an den Enden gerade abgeschnitten sind.

Die Krystalle zerfliessen sehr rasch an feuchter, verwittern aber ebenso leicht an trockener Luft. In reinem Zustande sind sie unzweifelhaft, wie auch Thomsen[1]) annimmt, entsprechend der Formel $BaJ_2 . 7 H_2O$ zusammengesetzt.

Schon gelindes Erwärmen bringt die Krystalle zum Schmelzen; die unter Wasserverlust entstehende feste Masse erleidet durch Erhitzen zum mässigen Glühen bei Luftabschluss keine weitere sichtliche Veränderung.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1343.

Concentrirt man eine Jodbariumlösung auf dem Wasserbade, bis ein Tropfen derselben beim Abkühlen erstarrt, so resultirt ein gegen 6 Mol. Wasser enthaltendes Präparat; weiteres Eindampfen, bis fast zur Trockene, liefert Rückstände mit 3—2 Mol. Wasser.

Bei 125° hält Jodbarium in trockener Atmosphäre, abweichend von Chlor- und Brombarium, sein letztes Mol. Wasser noch vollkommen zurück; erst über 150° beginnt auch dieses auszutreten.

142. 0,6100 Grm. eines gut krystallisirten Präparates gaben 0,2695 Grm. $BaSO_4$.

0,5620 Grm. desselben Präparates gaben 0,5000 Grm. AgJ.

143. 0,4223 Grm. des Erstarrungsproductes einer, bis zum Festwerden beim Erkalten, abgedampften Jodbariumlösung gaben 0,1985 Grm. $BaSO_4$.

0,2940 Grm. derselben Substanz gaben 0,2750 Grm. AgJ.

144. 0,5312 Grm. eines Präparates, welches durch fast völliges Eintrocknen von Jodbariumlösung auf dem Wasserbade erhalten war, gaben 0,2800 Grm. $BaSO_4$.

0,4595 Grm. derselben Substanz gaben 0,4892 Grm. AgJ.

Wasserbestimmungen.

I. Verwendet: 1,0035 Grm. des Präparates 142.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entspr. Mol. H_2O.	% pro Stunde.	Rückstand enthält noch Mol. H_2O.
Wasserstoff.	125	3 Stdn.	0,1695	16,89	4,95	5,63	2,63
	155	2 „	0,2250	22,42	6,57	2,77	1,01
	155	1 „	0,2250	22,42	6,57	0,00	1,01
	175	1½ „	0,2380	23,72	6,95	0,87	0,63
	175	4 „	0,2402	23,94	7,02	0,06	0,56
	195	1 „	0,2595	25,86	7,58	1,92	0,00
	195	1 „	0,2595	25,86	7,58	0,00	

Vorübergehend geschmolzen.[1])

[1]) Durch ein vorübergehendes Schmelzen des Jodbariums wird, wie bei Barythydrat (vgl. Versuche 129 II u. 130), die Wasserabgabe erschwert.

II. Verwendet: 1,0290 Grm. des Präparates 144.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entspr. Mol. H_2O.	% pro Stunde.	Rückstand enthält noch Mol. H_2O.
Wasserstoff.	125	2 Stdn.	0,0755	7,34	1,80	3,67	1,01
	125	2 „	0,0755	7,34	1,80	0,00	1,01
	155	1 „	0,0777	7,55	1,85	0,21	0,96
	155	1/2 „	0,0790	7,68	1,88	0,06	0,93
	205	1/2 „	0,1180	11,47	2,81		0,00

Nicht geschmolzen.[1]

	Präparat 142. Berechn. für $BaJ_2.7,58H_2O$.	Gefund.	Präparat 143. Berechn. für $BaJ_2.6H_2O$.	Gefund.	Präparat 144. Berechn. für $BaJ_2.2,81H_2O$.	Gefund.
Ba	25,97 %	25,98 %	27,46 %	27,64 %	31,02 %	30,99 %
J	48,16 „	48,08 „	50,90 „	50,55 „	57,52 „	57,54 „
H_2O	25,87 „	25,86 „	21,64 „	—	11,46 „	11,47 „

In lufthaltigen Gefässen befindliches Jodbarium wird im Sonnenlicht, abweichend vom basischen Jodbarium, durch Freiwerden von Jod alsbald gelb; im Dunkeln verschwindet aber diese Färbung nach einigen Stunden wieder.

Mit luftfreiem Wasserstoff in eine Glasröhre eingeschlossenes Jodbarium bleibt, auch wenn das Sonnenlicht einwirkt, ganz weiss.

Wird Jodbarium im Luftstrom erhitzt, so beginnt bei etwa 170° Jod zu sublimiren. Dagegen kann man die wasserfreie Verbindung in trockenem luftfreiem Wasserstoff- oder Kohlensäuregas lange Zeit hindurch glühen, ohne dass ihr Gewicht merklich abnimmt.

Die Lösung des reinen Jodbariums reagirt neutral. Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes wird dieselbe an der Luft bald gelb und scheidet langsam kohlensauren Baryt ab, im Dunkeln dagegen bleibt sie lange unverändert.

[1] S. vorige Seite, Anmerkung.

Bemerkungen zu den chlor-, brom- und jodhaltigen Substanzen.

Die Unterschiede, welche zwischen Chlor-, Brom-, Jodbarium bestehen, werden allein durch den specifischen Einfluss der in ihnen vorhandenen verschiedenen Halogene bedingt. Offenbar muss sich aber dieser Einfluss in halogenreicheren Substanzen mehr bemerkbar machen, als in halogenärmeren, und mithin werden Chlor-, Brom-, Jodbarium in ihrem Charakter mehr von einander abweichen müssen, als basisches Chlor-, Brom-, Jodbarium oder gar Thonerdemonobaryt-Monochlor-, -brom-, -jodbarium. Hierdurch wird erklärlich, warum — trotz der Verschiedenheiten der Bariumhaloïdsalze bezüglich des Aussehens und der Neigung, Wasser zu binden — die genannten Aluminate kaum noch von einander verschieden sind.

Rückblick auf die wesentlichen thatsächlichen Ergebnisse der Untersuchung.

Durch Einwirkung von Barythydrat auf überschüssiges Thonerdehydrat bildet sich zunächst nur löslicher Thonerdemonobaryt; erst längeres Erhitzen veranlasst die Entstehung von unlöslichem Bariumaluminat in geringer Menge.

Ebenfalls nur lösliches, je 1 Mol. Al_2O_3 und BaO enthaltendes Aluminat bildet sich, wenn aus Chloraluminiumlösungen und nicht zu viel Barytwasser alkalisch reagirende Mischungen hergestellt werden. Die auftretenden Niederschläge sind Thonerdehydrat.

Barytlösung greift Aluminium auch dann noch an, wenn von demselben auf je 1 Mol. BaO bereits die 1 Mol. Al_2O_3 entsprechende Menge in Lösung gegangen ist, indem zugleich eine Abscheidung von Thonerdehydrat und unter Umständen von etwas unlöslichem Thonerdebaryt erfolgt.

In Bariumaluminat enthaltenden Lösungen, einschliesslich solcher, welche durch Behandeln von Aluminium-Barium mit Wasser entstehen, kann der Barytgehalt annähernd durch Neutralisiren mit Säure ermittelt werden.

Thonerde und Baryt vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen zu wohlcharakterisirten Verbindungen, nämlich dem

Thonerdemonobaryt = $Al_2O_3\,BaO\,.\,6\,H_2O$,
Thonerdedibaryt = $Al_2O_3\,2\,BaO\,.\,5\,H_2O$,
Thonerdetribaryt = $Al_2O_3\,3\,BaO\,.\,11\,H_2O$.

Unter diesen zeichnet sich Thonerdedibaryt durch Krystallisationsfähigkeit und die Constanz seiner Zusammensetzung besonders aus. Derselbe wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Thonerde und nicht allzuviel Baryt einkocht.

Nur ein sehr grosser Ueberschuss von Baryt lässt hierbei die Entstehung von Thonerdetribaryt zu, da letzterer bloss in concentrirter Barytlösung beständig ist. Durch Einkochen in Form krystallinischer Krusten gewonnener Thonerdetribaryt enthält meist weniger als 11 Mol. H_2O.

Thonerdemonobaryt scheidet sich sowohl aus seiner eigenen als auch aus — im Verhältniss zum Thonerdegehalt — barytreicheren Lösungen freiwillig ab, wenn dieselben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleiben. Je nachdem die Verbindung aus barytärmeren oder barytreicheren Lösungen zur Abscheidung gelangt, stellt sie unkrystallinische oder mikroskopisch-krystallinische Niederschläge dar, von welchen die ersteren auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas weniger, die letzteren etwas mehr als 1 Mol. BaO enthalten. Die barytärmeren Präparate sind zugleich die wasserreicheren.

Aus einer Thonerdedibarytlösung, welche in der Kälte einen Niederschlag von Thonerdemonobaryt liefert, krystallisirt beim Erwärmen auf 100° Thonerdedibaryt.

Thonerdemono- und -tribaryt halten ihr Wasser zum Theil nur lose gebunden. Die Menge des fester gebundenen Wassers in den erwähnten drei Aluminaten nimmt mit derjenigen des Baryts zu, indessen erweist das Verhalten der theilweise entwässerten Substanzen gegen schmelzendes dichromsaures Kali, dass das vorzugsweise schwierig auszutreibende Wasser nicht durch Baryt zurückgehalten wird. Im Allgemeinen zeigen Thonerdebarytverbindungen ebenso wenig wie

Thonerdehydrat für grössere Temperaturintervalle constantes Gewicht.

Kohlensäure fällt aus den wässerigen Lösungen der Thonerdebaryte die Gesammtmenge des Baryts und der Thonerde in Form mikroskopischer Kryställchen. Festem Thonerdebaryt addirt sich in der Glühhitze aber nur soviel Kohlensäure, dass höchstens ein Theil des Baryts in Wasser unlöslich wird. Die Glührückstände können als Gemenge von wasserfreiem Thonerdemonobaryt und kohlensaurem Baryt betrachtet werden.

Gegen Sauerstoff verhält sich der mit Thonerde vereinigte Baryt bei allen Temperaturen indifferent.

Die Behandlung der genannten Thonerdebaryte mit Chlorbarium liefert:

Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium $= Al_2O_3BaO\,3\,BaCl_2 . 6\,H_2O$,

sowie:

Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium $= Al_2O_3BaOBaCl_2 . 11\,H_2O$.

Eine bezüglich ihrer Zusammensetzung zwischen diesen Aluminaten stehende Verbindung darzustellen, gelingt nicht.

Man erhält die Trichlorbariumverbindung in krystallinischen Krusten durch Einkochen von Lösungen, worin auf je 1 Mol. Thonerdemonobaryt 3 oder mehr Mol. Chlorbarium vorhanden sind, dagegen als mikroskopische Kryställchen beim Versuche, Thonerdemono- oder -dibarytlösungen mit Chlorbarium zu sättigen.

Eine concentrirte Lösung der Trichlorbariumverbindung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Entstehung von Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium. Letzteres kann auch aus Lösungen des Thonerdemono- und -dibaryts, durch Behandeln mit etwas weniger Chlorbarium als zur Bildung der Trichlorbariumverbindung erforderlich ist, gewonnen werden. Auf verschiedene Weise dargestellte Präparate der Monochlorbariumverbindung weichen in der Zusammensetzung etwas von einander ab.

Während concentrirte Lösungen vom Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium in der Kälte Monochlorbariumverbindung geben, scheidet sich aus denselben beim Erwärmen die gelöste Substanz unverändert ab.

Die (bariumreichere) Trichlorbariumverbindung enthält mehr fest gebundenes Wasser als die (bariumärmere) Monochlorbariumverbindung.

Kohlensäure fällt aus den Lösungen beider Aluminate den Baryt und die Thonerde, wirkt dagegen auf die festen Substanzen bei Glühhitze kaum ein.

Mit Hülfe von Brom- oder Jodbarium lassen sich der Trichlorbariumverbindung entsprechende Substanzen nicht erhalten.

Dagegen gelingt es, Thonerdemonobaryt-Monobrombarium und -Monojodbarium in derselben Weise wie die Monochlorbariumverbindung darzustellen. Die drei letzterwähnten Aluminate haben analoge Zusammensetzung:

$$Al_2O_3BaOBaCl_2 . 11\,H_2O,$$
$$Al_2O_3BaOBaBr_2 . 11\,H_2O,$$
$$Al_2O_3BaOBaJ_2 . 11\,H_2O,$$

und stimmen in den Eigenschaften wesentlich überein.

Auch chlor-, brom-, jodärmere und salpetersäurehaltige Bariumaluminate sind darstellbar.

Thonerdekali und Kryolith geben bei der Behandlung mit Bariumhaloïdsalz bezw. Barythydrat — oder eventuell mit beiden — ebenfalls die besprochenen Aluminate.

Baryt und Chlor-, Brom-, Jodbarium vermögen zu
basischem Chlorbarium $= BaOBaCl_2 . 5\,H_2O$,
basischem Brombarium $= BaOBaBr_2 . 5\,H_2O$,
basischem Jodbarium $= BaOBaJ_2 . 9\,H_2O$
zusammenzutreten, wenn man sie im berechneten Verhältnisse aus Flüssigkeiten, welche sowohl mit Baryt als auch

den betreffenden Haloïdsalzen gesättigt sind, krystallisiren lässt.

Die bromhaltige Substanz scheidet sich aus alkoholischen Lösungen mit 7 (statt 5) Mol. Wasser ab; basisches Jodbarium wird durch Alkohol zersetzt.[1])

Ein basisches Chlorbarium der Zusammensetzung $BaO\,3\,BaCl_2\,.\,aq$, als dessen Aluminat das Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium hätte gelten können, existirt nicht.

Das ganze Verhalten der genannten basischen Salze rechtfertigt die Aufstellung folgender Formeln:

$$Ba\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}.2H_2O;\ Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.2H_2O;\ \left(Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.3H_2O\right);\ Ba\begin{cases}J\\OH\end{cases}.4H_2O.$$

Wasser zersetzt die basischen Haloïdsalze.

Aus basischem Jodbarium (und ebenso den jodhaltigen Aluminaten) wird bei Gegenwart von Sauerstoff durch das Sonnenlicht kein Jod freigemacht, wohl aber durch höhere Temperatur.

Barythydrat ist entsprechend der Formel

$$Ba(OH)_2\,.\,8\,H_2O$$

zusammengesetzt.

Schon bei 75° können daraus 8 Mol. Wasser entfernt werden. Das letzte, erst während andauernden Glühens im Wasserstoffstrom austretende Mol. Wasser entweicht, wenn die Substanz $Ba(OH)_2$ mit dichromsaurem Kali erhitzt wird schon bei dessen beginnendem Schmelzen fast momentan.

Durch Kohlensäure werden getrocknetes Barythydrat ($Ba(OH)_2$) und wasserfreier Baryt (sowie, dem entsprechend, auch Thonerdedi- und -tribaryt) erst in höherer Temperatur angegriffen.

Bariumsuperoxyd entsteht am raschesten bei Kirschrothgluth, aus wasserfreiem Baryt.

---

[1]) Ueber das Verhalten der basischen Haloïdsalze gegen Alkohol später Weiteres.

Chlorbarium ($BaCl_2 . 2 H_2O$) giebt über Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 1 Molekül. bei 75° im trockenen Luftstrom alles Wasser ab.

Brombarium ($BaBr_2 . 2 H_2O$) hält bei 75° unter denselben Bedingungen sein zweites Mol. Wasser vollständig zurück; erst bei 100° beginnt auch dieses auszutreten.

Jodbarium ($BaJ_2 . 7 H_2O$) verliert sein letztes Mol. Wasser bei 125° noch nicht.

Gegen Kohlensäure und Wasserstoff verhalten sich die drei Haloïdsalze fast indifferent; Sauerstoff treibt aus dem Jodbarium unter Einwirkung des Sonnenlichtes oder höherer Temperatur Halogen aus.

Die halogenhaltigen Aluminate zeigen ein den bezüglichen Haloïdsalzen entsprechendes Verhalten, jedoch wird jodhaltiges Aluminat (ebenso wie basisches Jodbarium) durch das Sonnenlicht auch bei Gegenwart von Sauerstoff nicht verändert.

Braunschweig, Otto's Laboratorium, 1882.

Zur Kenntniss des Kyanmethins: $C_6H_9N_3$;

von

Ernst von Meyer.

Die folgenden Versuche, bei deren Ausführung mich Herr stud. Kastens wesentlich unterstützt hat, wurden in der Absicht angestellt, die Analogie des Kyanmethins mit dem nach der Entstehungsweise ihm entsprechenden Kyanäthin auch bezüglich des chemischen Verhaltens nachzuweisen.

Das zuerst von Bayer[1]) durch Einwirkung von Cyanmethyl auf Natrium dargestellte Kyanmethin, über dessen chemisches Verhalten fast Nichts bekannt ist, krystallisirt in Formen, welche denen des Kyanäthins sehr ähnlich sind,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 319.

unterscheidet sich aber von diesem durch seine auffallend grosse Löslichkeit in Wasser. Während 1 Thl. Kyanäthin 1370 Thle. Wasser (von 17°) zur Lösung bedarf, wird 1 Thl. Kyanmethin schon von 0,64 Thln. Wasser (von 18°) aufgenommen. Die Mengen Wasser, welche die gleichen Quantitäten Kyanäthin und Kyanmethin lösen, stehen also zu einander im Verhältniss 2140:1.

Abgesehen von diesem erheblichen Unterschiede sind beide Basen, zumal in chemischer Hinsicht, einander sehr ähnlich. Die Entstehungsweise des Kyanmethins entspricht auf's Genaueste der von Kyanäthin[1]): Das bei der Wechselwirkung von Natrium und Cyanmethyl entweichende Gas ist reines Methan, was durch eine Analyse festgestellt wurde; nicht alles Natrium, sondern nur ein Drittheil desselben verbindet sich mit Cyan zu Cyannatrium. Damit werden die Voraussetzungen Bayer's hinfällig, welcher für den in Rede stehenden Process folgende Gleichung aufgestellt hat:

$$8\,CH_3CN + 2\,Na = 2\,NaCN + \underbrace{C_2H_6}_{\text{Aethan}} + \underbrace{2\,C_6H_9N_3}_{\text{Kyanmethin}}.$$

Die Darstellung des Kyanmethins geschieht analog der des Kyanäthins[2]) durch Behandeln von Natrium (1 Thl.) mit trocknem Cyanmethyl (6 Thln.) unter dem Druck einer circa 10 Cm. hohen Quecksilbersäule. Das nach Verschwinden des Natriums von wenig überschüssigem Cyanmethyl befreite Produkt wird in Wasser gelöst, durch Eindampfen Kyanmethin abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt[3]); von letzterem bedarf 1 Thl. der Base bei 18° 5,25 Thle., also drei bis vier Mal weniger, als das Kyanäthin.

Gleich diesem[4]) vereinigt sich Kyanmethin mit salpetersaurem Silber zu einer Doppelverbindung von der Zusammensetzung: $(C_6H_9N_3)_2 . AgONO_2$; dieselbe fällt beim Vermischen der wässerigen Lösungen beider Componenten als volumi-

[1]) Vergl. meine Angaben dies. Journ. [2] **22**, 262.

[2]) Das.

[3]) Die Ausbeute an Kyanmethin beträgt circa 60 pCt. des Cyanmethyls.

[4]) Vergl. dies. Journ. [2] **22**, 265.

nöser, weisser Niederschlag aus; aus heissem Wasser krystallisirt sie in farblosen Rhomboëdern.

Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes:

0,204 Grm. gaben 0,0703 Grm. Ag Cl = 0,0529 Grm. Ag = 25,93 pCt.

0,167 Grm. lieferten 33,0 Ccm. N bei 7,5° und 744 Mm. Druck = 0,03901 Grm. N = 23.37 pCt.

Die Verbindung: $(C_6H_9N_3)_2 . AgONO_2$ enthält 25,96 pCt. Ag und 23,55 pCt. N.

Die wässerige Lösung des Kyanmethins (welche stark alkalisch reagirt) wird auch durch andere Metallsalze gefällt, so durch essigsaures Blei, Quecksilber- und Bariumchlorid etc.; die Niederschläge sind amorph und voluminös.

Wie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanäthin Amid desselben gegen Hydroxyl ausgetauscht wird [1]), ebenso verwandelt sich Kyanmethin, wenn es, in Eisessig gelöst, mit obigem Agens behandelt wird, unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff in die entsprechende Oxybase, gemäss folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_7N_2(NH_2)}_{\text{Kyanmethin}} + NOOH = H_2O + N_2 + C_6H_7N_2(OH).$$

Kühlt man nach beendeter Reaction die Lösung ab, so scheidet sich das salpetersaure Salz der neuen Base als Krystallbrei ab; nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe Büschel langer, glänzender Nadeln, welche sich in Wasser mit saurer Reaction leicht, in kaltem Alkohol schwer lösen. Seine Zusammensetzung: $C_6H_8N_2O . NO_2OH$ ergiebt sich aus folgender Analyse der bei 70° getrockneten Substanz:

0,204 Grm. lieferten 0,2861 Grm. CO_2 = 0,07802 Grm. C = 38,25 pCt. und 0,100 Grm. H_2O = 0,011 Grm. H = 5,35 pCt. H.

0,43 Grm. gaben 81 Ccm. N bei 9° und 739 Mm. Druck = 0,09477 Grm. N = 22,05 pCt.

	Berechnet.		Gefunden.
C_6	72	38,50	38,25
H_9	9	4,85	5,35
N_3	42	22,45	22,05
O_4	64	34,20	—
		100,00	

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 26, 342.

Die aus diesem Salze frei gemachte Base ist in Wasser sehr leicht löslich. Sie wird durch Eindunsten des salpetersauren Salzes mit Sodalösung und Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol in weissen, bei 194° schmelzenden Nadeln gewonnen. Von einer näheren Untersuchung derselben wurde Abstand genommen.

Gleich der aus Kyanäthin mittelst salpetriger Säure hervorgehenden „Oxybase" bildet die aus Kyanmethin durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Silber eine Verbindung: $C_6H_7AgN_2O$. Diese wird aus der Lösung des salpetersauren Salzes (s. oben) nach Zusatz von Silbersalpeter und wenig Ammoniak als flockig voluminöser Niederschlag gefällt; aus ihrer Lösung in geringem Ueberschuss von Ammoniak krystallisirt sie nach Verjagen des letzteren in dünnen Blättchen, welche, bei 110° getrocknet, die oben angegebene Zusammensetzung haben:

0,2778 Grm. hinterliessen, geglüht, 0,1303 Grm. Ag = 46,85 pCt. Ag, berechnet 46,75 pCt.

Brom wirkt auf Kyanmethin in saurer Lösung viel leichter und glatter ein, als auf Kyanäthin. Letzteres liefert neben Bromkyanäthin ein bromhaltiges Oel, aus welchem Dimethylbernsteinsäure: $C_2H_2(CH_3)_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ dargestellt wurde.[1]) Die Erwartung, aus Kyanmethin auf gleiche Weise Bernsteinsäure zu gewinnen, ist trotz mannigfacher Versuche nicht erfüllt worden. Das Brom wirkt zunächst lediglich substituirend auf Kyanmethin (in saurer Lösung) ein; mit dem entstehenden bromwasserstoffsauren Bromkyanmethin tritt das überschüssige Brom zu einem Polybromid zusammen, welches als rothgelber Niederschlag ausfällt. Entfernt man das darin lose gebundene Brom mittelst wässeriger schwefliger Säure und dampft die Lösung ein, so scheidet sich bromwasserstoffsaures Bromkyanmethin in schönen, compacten Krystallen aus. Das daraus durch Fällen mit Ammoniak erhaltene, in Wasser schwer lösliche Bromkyan-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **26**, 358 ff.

methin: $C_6H_8BrN_3$ bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, glänzende Nadeln. Dasselbe ist schon von Bayer[1]) kurz beschrieben worden. Die von ihm angegebene Schmelztemperatur: 141°—142° wurde auch für obiges Präparat beobachtet, die Reinheit des letzteren durch eine Stickstoffbestimmung erhärtet:

0,174 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 29,7 Ccm. N bei 9° uud 757 Mm. Druck = 0,03561 Grm. N = 20,5 pCt. Das Bromkyanmethin enthält 20,8 pCt. N.

Eine oxydirende Wirkung des Broms auf Kyanmethin (in saurer, mässig erwärmter Lösung) konnte nicht, wie beim Kyanäthin, beobachtet werden. In höherer Temperatur (110°—130°) bewirkt das überschüssige Brom totale Zersetzung des zuerst gebildeten Bromkyanmethins in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure. Demnach scheint nur 1 At. Wasserstoff des Kyanmethins durch Brom substituirt werden zu können.

Das Bromkyanmethin, dessen nähere Untersuchung Herr stud. Keller begonnen hat, verhält sich, allem Anscheine nach, dem Bromkyanäthin ähnlich; so wird dasselbe durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff in eine gut krystallisirende „Bromoxybase“: $C_6H_7BrN_2O$ umgewandelt, deren Zusammensetzung sich aus der ihres Silbersalzes: $C_6H_6BrAgN_2O$ ergiebt.

Nach obigen Versuchen sind die beiden Basen, Kyanmethin und Kyanäthin, in ihrem chemichen Verhalten einander ähnlich, was die ausserordentlich grosse Verschiedenheit derselben in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser nicht mit Bestimmtheit voraussehen liess.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1883.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 177.

Ueber Biuretdicyanamid;

von

Faustin Rasiński.

Nach der Beobachtung von Baumann[1]) entsteht beim Schmelzen von kohlensaurem Guanidin mit Harnstoff Dicyandiamidin gemäss der Gleichung:

$$CON_2H_4 + CN_3H_5 = NH_3 + C_2N_4H_6O.$$

Es bot nun ein gewisses Interesse, das Verhalten substituirter Harnstoffe beim Erhitzen mit kohlensaurem Guanidin zu prüfen, namentlich in Hinsicht auf die nahe Beziehung der eventuell entstehenden substituirten Dicyandiamidine zu den Körpern der Harnsäuregruppe. Da aus der Reihe der substituirten Harnstoffe Acetylharnstoff relativ am leichtesten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnstoff zu beschaffen ist, so habe ich diesen Körper mit kohlensaurem Guanidin zum Schmelzen erhitzt und gefunden, dass die beiden Substanzen unter reichlicher Ammoniakentwickelung auf einander einwirken. Die Analysen des so erhaltenen Produktes ergaben jedoch, dass es nicht mehr ein Derivat des Acetylharnstoffs, sondern des Biurets war.

Wird ein Gewichtstheil Acetylharnstoff mit $2^1/_2$ Gew.-Thln. kohlensauren Guanidins innig gemengt und sodann erhitzt, so findet schon bei 115° reichliche Ammoniakentwickelung statt, welche bei 140°, wo die Masse zu schmelzen beginnt, noch viel heftiger wird. Wenn bei längerem Erhitzen auf 140°—150° die anfänglich dünnbreiige Masse wieder fest wird, so ist die Reaction wesentlich vollendet. Die erkaltete Schmelze wurde mit viel Wasser ausgekocht und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich theils beim Erkalten, theils beim Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade das neue Produkt als ein amorpher weisser Niederschlag aus. Dieser Niederschlag löst sich leicht in fixen Alkalien oder in Mineralsäuren auf. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak, im Ueberschusse zugesetzt, die Substanz in amorphen

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 446 u. 1766.

voluminösen Flocken wieder aus. Der Körper, der nur sehr schwach basische Eigenschaften zeigt, hat in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammelin. Beim Verdampfen seiner salz- oder schwefelsauren Lösung scheidet sich ein krystallinisches Salz ab, das jedoch schon durch Wasser zerlegt wird, und das trotz mehrfachen Umkrystallisirens aus heisser Säure nie unter dem Mikroskop ein homogenes Aussehen hatte. Dagegen gelang es mir, das salpetersaure Salz, das in schönen rhombischen Nadeln krystallisirt, rein darzustellen. Man erhält dieses Salz am zweckmässigsten durch Auflösen der Base in nicht zu verdünnter heisser Salpetersäure, etwa von 1,1 spec. Gew.

Beim Erkalten krystallisirt das Salz aus, jedoch nicht ganz rein, indem den Krystallen noch amorphe Körner beigemengt sind, die erst nach 5—6maligem Umkrystallisiren verschwinden. Das Salz krystallisirt wasserfrei, und seine Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2418 Grm. Subst. gaben 0,1710 Grm. CO_2 und 0,0872 Grm. H_2O, oder C = 19,29 %, H = 4,00 %.

2) 0,2774 Grm. Subst. gaben 0,1914 Grm. CO_2 und 0,0976 Grm. H_2O, oder C = 18,89 %, H = 3,93 %.

3) 0,1802 Grm. Subst. gaben 74,5 Ccm. N bei 15° Temp. und 704 Mm. Bar., oder N = 44,77 %.

Berechnet für $C_4N_7H_9O_2 . NO_3H$.		Gefunden. 1.	2.
C	= 19,20 %	19,29	18,89
H	= 4,00 „	4,00	3,93
N	= 44,80 „	44,77	

Die Reaction beim Erhitzen von Acetylharnstoff mit Guanidincarbonat verläuft jedenfalls in der Weise, dass zunächst aus 2 Mol. Acetylharnstoff unter Austritt der Acetyle sich Biuret bildet, welches dann mit 2 Mol. Guanidin die neue Base giebt.

$$CO\begin{cases}NH_2\\NH.C_2H_3O\end{cases} \quad CO\begin{cases}NH.C_2H_3O\\NH_2\end{cases} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix}CO\diagup NH_2\\ \diagdown NH\\ CO\diagup\diagdown NH_2\end{matrix}$$, und dann

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{CO}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{NH_2}\\ \diagdown\end{array}\\
\qquad\mathrm{NH}\\
\mathrm{CO}\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown \mathrm{NH_2}\end{array}
\end{array}
+
\begin{array}{l}
\mathrm{C}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{NH_2}\\ =\mathrm{NH}\\ \diagdown \mathrm{NH_2}\end{array}\\[2ex]
\mathrm{C}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{NH_2}\\ =\mathrm{NH}\\ \diagdown \mathrm{NH_2}\end{array}
\end{array}
\quad \text{giebt} \quad 2\,\mathrm{NH_3} +
\begin{array}{l}
\mathrm{C}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{NH_2}\\ =\mathrm{NH}\end{array}\\
\qquad\rangle\mathrm{NH}\\
\mathrm{CO}\\
\qquad\rangle\mathrm{NH}\\
\mathrm{CO}\\
\qquad\rangle\mathrm{NH}\\
\mathrm{C}\begin{array}{l}=\mathrm{NH}\\ \diagdown \mathrm{NH_2}\end{array}
\end{array}.
$$

Aehnlich wie bei der Bildung des Glycocyamins durch Erhitzen von Glycocoll mit kohlensaurem Guanidin geht auch hier das Guanidin unter Abspaltung von Ammoniak in Cyanamid über, weshalb ich auch die neue Base mit dem Namen Biuretdicyanamid bezeichne. Es gelang mir nicht, Metallverbindungen der Base zu erhalten. Die salpetersaure Lösung, mit Silbersalpeter versetzt, bleibt klar. Durch Zusatz von ammoniakalischem Silber zur salpetersauren Lösung wird nur die freie Base gefällt. Mit Natronlauge und Kupfersulfat giebt sie weder einen Niederschlag, noch die für Biuret charakteristische rothe Färbung.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki,
im Januar 1883.

Verhalten von Oxybenzoësäure gegen Aetzbaryt;

von

A. Klepl.

Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zersetzen sich schon beim Erhitzen über 220° leicht in Phenol und Kohlensäure, während Oxybenzoësäure bei 300° sich schwärzt, ohne dass Phenol gebildet wird, und auch bei noch stärkerem Erhitzen nur spurenweise Phenol liefert. Sogar wenn man ein inniges Gemenge von 2 Molecülen Oxybenzoësäure mit 3 Molekülen Aetzbaryt, welche zur vollständigen Zersetzung der Säure ausreichend wären, auf etwa 350° erhitzt, wird

kein Phenol gebildet. Die Oxybenzoësäure bleibt unverändert.

Jene Zersetznng geschieht aber bei derselben Temperatur glatt und vollständig, wenn man statt 3 Molecüle Aetzbaryt deren 7 anwendet. Diesem Verhältniss entsprechende Mengen von Oxybenzoësäure und krystallisirtem Barythydrat wurden in einer Eisenschale unter Umrühren zur Trockne erhitzt und pulverisirt. Das Pulver, in einem Kölbchen mittels Metallbades auf 350° erhitzt, blähte sich stark auf, indem der überschüssig zugesetzte Aetzbaryt das bei der Reaction frei werdende Wasser band. Die so erhaltene schaumige, weisse Masse wurde mit Salzsäure zersetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillat befand sich fast die berechnete Menge Phenol, welches chemisch rein war, das bekannte Verhalten gegen Bromwasser und Eisenchloridlösung zeigte und bei 42° schmolz.

Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels;

von

C. W. Blomstrand.

In meiner vor längerer Zeit (1868) in deutscher Sprache publicirten Arbeit „Chemie der Jetztzeit“ hatte ich mir zur besonderen Aufgabe gemacht, den, wie es mir scheinen musste, nur zu oft übersehenen nahen Zusammenhang zwischen dem chemischen Lehrgebäude von Berzelius und der sog. modernen Chemie unserer Tage nachzuweisen, indem ich nicht umhin konnte, fast überall die leitenden Grundgedanken der Atomtheorie von Berzelius in den Lehren der neueren Wissenschaft, nur, wie es von selbst folgen musste, durch die Macht der Thatsachen immer weiter entwickelt, wiederzufinden. Wo man es von vielen Seiten ganz anders gefunden hatte, musste ich fast ohne Ausnahme die Ursache darin suchen, dass man die neu gefundenen Thatsachen öfters gar zu einseitig und deshalb auch mehr oder weniger fehlerhaft beurtheilt hatte. Das Neue wäre ja nicht neu genug gewesen, wenn man es nicht als den älteren Ansichten schroff entgegengesetzt aufgefasst hätte.

Sogar in Bezug auf die besonders wichtige Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe brauchte ich keineswegs meinen einmal eingenommenen Standpunkt zu verlassen. Auch in diesem so ungemein bedeutungsvollen chemischen Begriffe, mit dessen Aufstellung die neuere Chemie eigentlich erst ihren Höhepunkt erreichte, konnte ich nicht etwas anderes sehen, als eine ganz natürliche höhere Entwickelungsphase der schon längst gegebenen, nur noch nicht zum vollen Bewusstsein gelangten älteren Ansichten.

Während der vielen Jahre, die seitdem verflossen sind, habe ich diese wichtige Frage nicht aus den Augen verloren, in Allem aber, was während dieser Zeit vorgekommen ist, keinen Anlass gefunden, an der Berechtigung der Auffassung

derselben zu zweifeln, zu welcher ich in einfacher Consequenz aus der alten Theorie von Berzelius gelangt war.

Ich erlaube mir, als einleitende Bemerkungen zu den im Folgenden mitzutheilenden experimentellen Daten die Hauptzüge dieser, früher von mir dargelegten Auffassung des Sättigungsbegriffes kurz anzugeben.

Bekanntlich theilen sich die Chemiker in Bezug auf den Verbindungswerth oder die sog. Atomigkeit der Grundstoffe in zwei Lager.

Gewöhnlich wird der Unterschied so ausgedrückt, dass einerseits die Atomigkeit als in jedem Falle constant und ein für allemal gegeben, andererseits als in vielen Fällen wechselnd oder veränderlich angenommen wird.

Es wird in Zusammenhang hiermit öfter hervorgehoben (wie, um ein Beispiel anzuführen, von J. Janovsky[1])), dass „der Streit um constante und variable Valenz als leerer Wortstreit aufgefasst werden kann, weil es sich nur um diejenige Grösse handelt, welche das Maximum der Sättigung bezeichnet.“ Aber wäre nur davon die Rede, handelte es sich wirklich nur um die Entscheidung, ob sich z. B. das Kohlenoxyd als ungesättigte Verbindung der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs oder überhaupt der niedere Verbindungswerth dem allgemein angenommenen höheren unterordnen lässt, so gäbe es allerdings gar keinen Anlass zu verschiedenen Meinungen. So leicht ist doch gewiss die Frage nicht abgemacht. Der Unterschied liegt ja eben in dem Läugnen oder Nicht-Läugnen der höheren und höchsten Verbindungswerthe (vgl. z. B. cit. Verf. Ber. 8, S. 1638 über das Arsen als höchstens dreiwerthig). Meint man andererseits, wie natürlich auch der genannte Verfasser — und dies ist jedenfalls auf dieser Seite immer die Hauptsache —, dass nur die Lehre von constanter Valenz einen wirklich wissenschaftlichen Werth habe, als die einzige mathematisch deducirbare und die einzige, welche, wie es heisst (a. a. O. S. 698), „Folgerungen über die Natur der Elemente a priori zu ziehen erlaubt,“ so möchte allerdings wenig Gewicht darauf zu legen sein, weil es, wenig-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 696.

stens meiner Ansicht nach, nicht die höchste Aufgabe der Wissenschaft sein kann, die wissenschaftlichen Begriffe aus freier Hand so zu „construiren“ (a. a. O. S. 697), dass sie sich aus gewissen beliebig angenommenen Prämissen mit mathematischer Schärfe deduciren lassen. Hier wie überall im Bereiche der Natur können wir mit unseren Theorien nicht weiter kommen, als zum möglichst genauen Ausdrucke für das durch die Erfahrung, öfters nur nach langer Mühe, nachgewiesene Gesetzmässige in den scheinbar zufälligen Erscheinungen. Kommt es zuweilen vor, wie z. B. bezüglich der Chemie bei der Moleculartheorie Avogadro's, dass wir von einem thatsächlich gegebenen, in wenigen Worten auszudrückenden, einfachen Gesetze reden können, so sind allerdings die durch eine solche zum Gesetze erhobene Theorie für die Wissenschaft gewonnenen Vortheile nur um so grösser und augenfälliger, die Anwendung auf einzelne Fälle nur um so einfacher und sicherer. Bleibt uns aber nichts anderes übrig, als bei Gesetzmässigkeiten stehen zu bleiben, die sich in verschiedenen Gebieten der Wissenschaft, wie es mit dem chemischen Valenzbegriffe der Fall ist, in etwas verschiedener Weise gestalten, so müssen wir uns damit begnügen und nicht unserer Theorie zu Gunsten das Naturgesetz beliebig umformen. Die Natur kann auch dadurch ihre Zwecke erreichen, dass sie ihre Gesetze je nach den Umständen zwischen genau bestimmten Grenzen in verschiedener Weise variiren lässt. Unsere Theorien müssen ihr letztes Ziel im Finden der Wahrheit suchen. Hübsche Gedankenspiele und schön aufgebaute Hypothesen können, als zur wissenschaftlichen Thätigkeit anregend, von grosser Bedeutung sein. Dass sie uns wunderhübsch vorkommen müssen, ist doch kein hinreichender Beweis für ihre Wahrheit. Die Naturgeschichte der lebenden Wesen giebt uns hiervon Beispiele genug.

Es sind doch jedenfalls nicht alle die entschiedenen Verehrer der constanten Atomigkeit, welche dieselbe wie der im Vorigen zufällig erwähnte Verfasser, von vorn herein mit dem absolut höchsten Verbindungswerthe identificiren. So heisst es ja bei Kekulé selbst, welcher „den Begriff der (constanten) Atomigkeit in die Chemie eingeführt hat“

(z. B. Zeitschr. f. Chem. 7, S. 689): „Eine zweite Verwirrung rührt von der Definition her, welche man von der Atomigkeit geben wollte. Statt unter den verschiedenen möglichen Werthen den zu wählen, der am besten, d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, glaubte man die Atomicität als das grösste Aequivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definiren zu können. Daraus entsprang dann die Nothwendigkeit, die Elemente, welche ich als dreiatomig angenommen hatte, als fünfatomig zu betrachten."

Unter solchen Umständen und weil also die apriorische Forderung einer constanten Atomigkeit — mag sie übrigens die allein wissenschaftliche sein sollen oder nicht — gar keine Entscheidung der Frage in den einzelnen Fällen herbeiführt, bleibt uns nur übrig, der thatsächlich gegebenen Entwickelung, wie es mir scheint, viel besser entsprechend, den Unterschied in der Auffassung des Valenzbegriffes in folgender Weise auszudrücken:

Es wird bezüglich der Valenz der Atome einerseits nur nach dem Wasserstoff, andererseits auch nach dem Sauerstoff gezählt.[1])

Es wäre demnach nur eine neue Seite des alten Streites, ob der Wasserstoff oder der Sauerstoff beim Aufstellen unserer chemischen Lehrsätze massgebend sein sollen.

Welche ungemein wichtige Rolle das Wasser mit seinen beiden Bestandtheilen im ganzen Gebiete der Chemie gespielt hat, wie nicht weniger im Bereiche der Natur selbst, ist einem jeden hinreichend bekannt. Mit der wissenschaftlichen Geschichte des Wassers ist auch die Geschichte der

---

[1]) Durch den von selbst gegebenen Umstand, dass man in solchen Fällen, wo es keine Wasserstoffverbindungen giebt, zu den Verbindungen mit Chlor u. s. w. seine Zuflucht nehmen muss, wird die Richtigkeit dieses Ausspruchs äusserst wenig beeinträchtigt. Finden sich Wasserstoffverbindungen, so sollen ja auch die Chlorverbindungen, die darauf nicht passen, z. B. JCl_3, PCl_5, nichts zu sagen haben. Die grosse Bedeutung der Alkoholradicale braucht hier nicht besonders erwähnt zu werden.

Wissenschaft selbst in ihren Hauptzügen gegeben. Erst mit der spät gemachten Entdeckung, dass und wie das Wasser zusammengesetzt ist, konnte von einer Chemie in streng wissenschaftlichem Sinne des Wortes die Rede sein. Mit den verschiedenen Formeln des Wassers, HO, $\bar{H}O$, H_2O, sind die hauptsächlichen Perioden der Chemie nach Lavoisier kurz und bündig angedeutet. Mit der letztgenannten, als Molekülformel genauer fixirten Wasserformel stehen oder fallen unsere jetzigen Molekülformeln sämmtlicher Körper. Beim Studium der Eigenschaften der Elementaratome andere Grundstoffe als die Wasserbestandtheile für maassgebend zu rechnen, ist Niemand eingefallen. Statt aber dabei jedem derselben sein gehöriges Recht zur Seite des anderen anzuerkennen, hat man, wie uns die geschichtliche Erfahrung lehrt, in eigenthümlicher Weise dem einen derselben auf Kosten des anderen einen augenscheinlich allzu entschiedenen Vorzug gegeben.

So lange es sich nur um die Einheit der Atomgewichte handelte, war es natürlich an und für sich ganz gleichgültig, welches von beiden Elementen dazu gewählt wurde. Dass in dieser Hinsicht der Sauerstoff jetzt schon vor langer Zeit dem Wasserstoff hat den Platz räumen müssen, findet in reinen Bequemlichkeiten seinen Grund, wenn es auch, ganz beiläufig gesagt, immer noch unentschieden bleibt, ob nicht doch zuletzt sogar der Sauerstoff noch eher als der Wasserstoff als quantitative Einheit für eine Mehrzahl anderer Grundstoffe betrachtet werden kann. Ganz anders bei Fragen, betreffend die Aequivalenz der Atome, weil es sich hier nicht um den blossen Ausdruck gewisser relativer Zahlengrössen handelt, sondern auch und vor Allem um die Art der Bindung der Atome in einer ganzen Reihe von chemischen Complexen.

Berzelius überschätzte die Bedeutung des Sauerstoffs als Maass der Aequivalenz und liess sich dadurch zu dem bekannten Missgriffe verleiten, dass er glaubte, der Wasserstoff trete nur als Doppelatom auf, und demnach dem Wasser die Formel $\bar{H}O$ ertheilte, um somit sämmtlichen bei den Aequivalentgewichtsbestimmungen entscheidenden Monoxyden den nämlichen Ausdruck zu geben. Als Gerhardt diesen

Missgriff nachwies und die Wasserformel zu H_2O mit frei wirkenden Atomen aufschloss, meinte er, gerade umgekehrt, mit dem Wasserstoff als Ausgangspunkt sämmtlichen Monooxyden die gemeinschaftliche Formel R_2O geben zu können. Dieser hinsichtlich der Grösse der Atomgewichte weit bedenklichere Fehler wurde bald verbessert. Aber wenigstens in Bezug auf den jetzigen Valenzbegriff, wovon zur Zeit von Berzelius jedenfalls nicht mit deutlichen Worten die Rede war und noch nicht sein konnte, will man an dem entschiedenen Vorrang, den man jetzt dem Wasserstoff zuerkannt hatte, nicht eine Haarbreite nachgeben. Der Sauerstoff wird im fraglichen Falle ein für allemal als bedeutungslos erklärt, und für alle diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche sich nicht ohne Weiteres den aus den Wasserstoffverbindungen hergeleiteten Formen anpassen lassen, wird derselbe Ausweg benutzt, welchen Berzelius zur Erklärung der Wasserstoffverbindungen in Anspruch nehmen musste. Statt Berzelius' combinirter und als Ganzes wirksamer Wasserstoffatome sollen nun combinirte und als gemeinschaftliches Ganzes wirkende Sauerstoffatome angewandt werden. Wohl konnte man hier sagen: wir wissen, dass der Sauerstoff sich selbst binden kann. Dass er im vorliegenden Falle auch sich selbst binden muss, war alleiniges Werk der Theorie. Eine Prüfung der angenommenen Structurformeln auf ihre Richtigkeit wurde in diesem besonderen Falle gar nicht in Frage gestellt. Es gab keinen Raum für Zweifel. Es durfte nur so und nicht anders sein.

Wenn wir dagegen unsere wissenschaftliche Ehre nicht dadurch beleidigt finden, dass wir, die Continuität der Entwickelung zugebend, den nahen Zusammenhang mit den Lehrsätzen unserer Vorgänger nicht ausser Acht lassen, ohne dass wir in irgend einer Weise uns deshalb verhindert finden, das darin fehlerhaft Befundene zu corrigiren, so folgt von selbst, dass die von mir und Anderen vertheidigte Ansicht über die Valenz der Elementaratome ganz einfach die Forderung stellt, dass man eben so wenig dem Wasserstoffe, wie dem Sauerstoffe ausschliessliches Urtheilsrecht bezüglich dieser Valenz zuerkennen darf. Das Unberechtigte des einen

Extremes kann nicht der Berechtigung des entgegengesetzten zum Beweis dienen, oder die nahe liegende Folgerung ausschliessen, dass auch hier „die Wahrheit in der Mitte“ liegen muss. Weil allerdings die Wasserstoffverbindungen in den beziehungsweise seltenen Fällen, wo sie dem Experimente zugänglich sind, ein vorzüglich einfaches und sicheres Maass für die Sättigung abgeben, kann keineswegs daraus folgen, dass nicht ebensowohl die Sauerstoffatome, die in den fast nie fehlenden Verbindungen mit diesem vor anderen wichtigen Grundstoffe vorkommen, ihrer Zahl nach von dem Sättigungswerthe des betreffenden Elementes unmittelbar abhängen, mag auch allerdings die endliche Beurtheilung, dass dem so ist, aus leicht einzusehenden Gründen hier eine noch sorgfältigere Prüfung und einen noch weiter gehenden Vergleich mit der Erfahrung von anderen Seiten in Anspruch nehmen.

Bei solcher Auffassung kann augenscheinlich aus dem neu gewonnenen Sättigungsbegriffe, streng genommen, nichts anderes werden, als eine weiter ausgedehnte Anwendung des alten Erfahrungssatzes, dass die basischen Oxyde ein unfehlbares Maass abgeben für die Zusammensetzung verschiedener, mehr oder minder bestimmt salzartigen Verbindungen, die sich durch einfache Reactionen daraus ableiten lassen, oder dass z. B. die Oxydformeln: Ag_2O, MgO, FeO, Fe_2O_3, SnO_2 die Formeln der Chloride, Bromide, Sulfide u. s. w., wie $AgCl$, $MgCl_2$, $FeBr_2$, Fe_2Br_6, SnJ_4, unwillkürlich mit sich bringen.

Dass sich hierin ein bestimmtes Gesetz ausspricht, liegt offen zu Tage. Man nahm es aber, immer noch mit anderen Problemen hinreichend beschäftigt, als ein an sich gegebenes experimentelles Factum, worüber nicht weiter zu grübeln war. Der Sättigungsbegriff wurde nicht von dem unmittelbaren Bereich der Säuren und Basen auf die Elemente selbst ausgedehnt und kein Anlass gefunden, nach der Ursache der Regelmässigkeit in einer besonderen Eigenschaft der Elementaratome zu suchen und einen besonderen Namen dafür zu construiren.

Es wurde dies zuerst unumgänglich, als vor Allem durch

die Untersuchungen Kolbe's und Frankland's ausser jedem Zweifel gestellt wurde, dass sich dieselbe Regelmässigkeit auch auf die als Säuren wirkenden sauerstoffreicheren Oxyde ausdehnen lässt. Durch den bestimmten Nachweis, dass die Schwefelsäure, Arsensäure u. s. w., vor Allem aber die Kohlensäure, als Ausgangspunkte für zahlreiche, daraus hergeleitete Körper gezählt werden können, indem zunächst organische Alkoholradicale Schritt für Schritt Sauerstoff vertreten, wurde endlich die volle Aussicht geöffnet auf die tief durchgreifende Bedeutung des neuen Sättigungsbegriffes.

Zu ziemlich gleicher Zeit, wenn auch allerdings der Hauptsache nach später, culminirte nun ihrerseits die Wasserstofftypentheorie in der Annahme, dass, wie es mit Recht hiess, die Idee der Typen in der Atomigkeit der Grundstoffe zu suchen sei. Was hierbei im Voraus durch Wurtz, Hofmann, Williamson u. m. für die Wissenschaft geleistet war, brauche ich hier nicht zu erwähnen.

Ich wollte nur daran erinnern, wie man so auf ganz verschiedenen Wegen, einerseits, so zu sagen, im Sauerstoffe, andererseits im Wasserstoffe den im Dunkeln leitenden Ariadnefaden findend, ganz dasselbe Ziel erreichte. Sogar in den kleinsten Einzelnheiten, insofern übrigens ein Vergleich möglich wird, sind dieselben Resultate gewonnen. Die Sauerstofftypen, wo sie nicht zuweilen gänzlich fehlen, entsprechen genau den Wasserstofftypen, um nicht zu nennen, dass es keinem Chemiker, welcher nach dem Sanerstoffe gezählt hat, jemals eingefallen ist, die Bedeutung der viel selteneren Wasserstofftypen zu bezweifeln.

Man könnte allerdings hierin einen geschichtlichen Beweis finden für die Berechtigung des Sauerstoffs, fernerhin, wie schon vor vielen Jahrzehnten, als maassgebend für Valenzfragen betrachtet zu werden.

Mittlerweile hatte hiermit die Typentheorie ihre Arbeit geleistet, ebensowohl wie die alte dualistische Formelsprache die ihrige. Man könnte glauben, dass im Lichte der durch den neuen Valenzbegriff, so wie sonst in vielerlei Hinsicht, so ungemein entwickelten Atomlehre die bisherigen Streitigkeiten zwischen den beiden chemischen Schulen sich gleich

zerstreuen sollten. Man stellte dann seitens der Typentheorie die Forderung auf, dass bei gegebener Constanz des Sättigungswerthes die Sauerstoffverbindungen an sich keinen Werth haben dürfen als Messer der Valenz — und die Scheidewand zwischen beiden Richtungen war wiederum da. Man kann also noch, wie früher, obgleich in etwas verändertem Sinne, von Anhängern und Gegnern der alten Typentheorie reden.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen will ich nun zur etwas näheren Beleuchtung meiner Auffassung einige Beispiele anführen.

Beim Kohlenstoff trifft das bei mehrwerthigen Elementen sehr ungewöhnliche ein, dass die höchsten Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen einander entsprechen. Die Formeln

$$CH_4 \text{ und } CO_2$$

weisen beide in ganz gleicher Weise auf die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs hin. Kolbe konnte die Kohlenstoffverbindungen aus der Kohlensäure ableiten oder Kekulé den leichten Kohlenwasserstoff als vierten Typus aufstellen. Das Resultat wurde in beiden Fällen ganz dasselbe, oder dieses allgemeine Sättigungsgesetz des Kohlenstoffs, auf dessen festem Grund die neuere organische Chemie ihr stattliches Gebäude aufgeführt hat. Das Kohlenoxyd wird beiderseits in wesentlich derselben Weise eine ungesättigte Verbindung von untergeordneter Bedeutung. Die Möglichkeit eines zweiwerthigen Kohlenstoffs ist allerdings damit unwiderleglich bewiesen. Man kann aber der Erfahrung gemäss darin sehr gern nur eine Ausnahme von einem Gesetze sehen und nicht nothwendig ein Gesetz an und für sich von allgemeinerer Bedeutung. Der Kohlenstoff bietet also auch darin einen besonderen Vortheil, dass der niedere Verbindungswerth fast ganz vernachlässigt werden kann.

Träte wirklich die Gesetzmässigkeit überall so scharf ausgeprägt hervor, wie sie sich beim Kohlenstoff gezeigt hat, so wäre allerdings die Frage über die Valenz überhaupt mehr als leicht abgemacht. Da andererseits wenige Elemente nach

ihrer allgemeinen Bedeutung mit dem Kohlenstoff verglichen werden können, so kann es allerdings kaum Wunder nehmen, wenn insbesondere diejenigen Chemiker, welche sich vorzugsweise für das so ungeheuer reiche organische Gebiet interessirt haben, sich auch sehr leicht veranlasst finden, in Fragen über den Verbindungswerth die von der Kohlenstoff-Chemie gewonnene Erfahrung auch auf andere Elemente auszudehnen. Die Theorie macht sich so zu sagen selbst. Und eine schönere oder unter gewissen Bedingungen leichter zu handhabende Theorie über die Sättigung, als die sich in dieser Weise ergebende, kann allerdings nicht ausgedacht werden.

Ganz anders aber bei den von dem Kohlenstoff sich mehr und mehr entfernenden Elementen, Stickstoff, Schwefel und Chlor mit den Verbindungen:

H_3N; N_2O_3, N_2O_5,
H_2S; SO_2, SO_3,
HCl; Cl_2O, Cl_2O_3, Cl_2O_5, Cl_2O_7.

Ich führe hierbei nur diejenigen Sauerstoffverbindungen an, welche als entschiedene Säuren mit Radicalen bestimmter Sättigungscapacität wirken. Die niederen Stickstoffoxyde sind augenscheinlich derselben Art, wie das Kohlenoxyd. Richtiger wären allerdings die Hydrate angeführt; jedoch macht dies für den vorliegenden Zweck gar keinen Unterschied.

Zählt man nun nach dem Wasserstoff, so ist die Frage gleich entschieden. Der Stickstoff wird drei-, der Schwefel zwei-, das Chlor einwerthig.

Die Sauerstoffverbindungen betreffend, ist der Stickstoff wenigstens insofern dem Kohlenstoff ähnlich, dass dem Wasserstofftypus eine Sauerstoffverbindung entspricht. Die salpetrige Säure wäre also noch normal zusammengesetzt, die Sauerstoffatome vollständig an Stickstoff gebunden.

Beim Schwefel dagegen fehlt vollständig die dem Wasserstofftypus entsprechende Sauerstoffverbindung. Auch die schweflige Säure wäre demnach abnorm zusammengesetzt und hätte mit der sonst so ähnlichen Kohlensäure mit ihren ebenfalls zwei Atomen Sauerstoff gar nichts gemein. Als mit einem Wasserstoffmolekūle äquivalent, müssen die zwei

Sauerstoffatome als Doppelatom aufgefasst werden. Wie Berzelius den Schwefelwasserstoff ĦS (mit dem Strich durch H zur Angabe der Verdoppelung) schrieb, so könnte also die schweflige Säure in ähnlicher Weise SΘ (mit dem Strich durch O) geschrieben werden. Oder wenn wir lieber die neuere Schreibweise benutzen — und zwar auch deshalb, weil die ältere schwierig ausreichen würde zum Ausdrücken des Tripel- und sogar Quadrupelatoms, welche man im Schwefelsäureanhydride SO_3 und in der Ueberchlorsäure HO_4Cl annehmen muss — so könnte man den Schwefelwasserstoff von Berzelius und das moderne Schwefeldioxyd in ähnlicher Weise schreiben nach den Formeln: $S\langle{H \atop H}$ und $S\langle{O \atop O}$. Allerdings kann natürlich nur die letztere Formel eine Structurformel im jetzigen Sinne sein, aber der Gedankengang beim Aufbau der Formeln, der alleinige Grund, warum sie so und nicht anders aufgefasst worden, ist gewiss in beiden Fällen ganz derselbe gewesen. Die apriorische Forderung von Aequivalenz mit der einseitig gewählten Einheit des Vergleiches hat sich in beiden Fällen in ganz gleicher Weise geäussert.

Denn es kann schwerlich behauptet werden, dass die modernen Structurformeln der höheren Sauerstoffverbindungen auf experimentellem Wege, d. h. aus dem Studium des chemischen Verhaltens der Körper, wie sonst gewöhnlich gefordert wird, hervorgegangen sind. Man schreibt sie so, wie es geschieht, weil man bei der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs sie so schreiben kann und bei den gegebenen Voraussetzungen hinsichtlich der Sättigung sie in keiner anderen Weise schreiben kann.

Man würde sich vielleicht sonst ein wenig bedenken, Körper wie die Sulfonsäuren, die Phosphorsäure, das Kaliumhyperchlorat u. s. w. nach dem Typus des Wasserstoffsuperoxyds und seiner Derivate zu schreiben. Das Acetylsuperoxyd z. B., $C_2H_3O.O.O.C_2H_3O$, worin doch beide Sauerstoffatome an Kohlenstoff und zwar an ein sonst sehr beständiges Kohlenradical gebunden sind, „explodirt bei gelindem Erhitzen wie Chlorstickstoff.“ Das genannte Hyper-

chlorat, $\overset{I}{K}.O.O.O.O.\overset{I}{Cl}$, mit Sauerstoff an Chlor gebunden und zum Ueberfluss mit zwei Ozonsauerstoffen ausgerüstet, erträgt nahezu Glühhitze. Das Hydrat kann, noch wasserhaltig, bei einer Temperatur über 200° destillirt werden und wird sogar nicht durch Salzsäure zersetzt, was Alles nur um so merkwürdiger erscheinen muss beim Vergleich mit der jedenfalls ganz normal zusammengetetzten unterchlorigen Säure H.O.Cl, welche so äusserst leicht ihres Sauerstoffs beraubt wird. Die Sulfonsäuren sind ja zu den beständigsten organischen Körpern zu zählen u. s. w.

Ueber die Chlorverbindungen bemerke ich übrigens nur, dass die chlorige Säure nichts mit der salpetrigen Säure gemein hat.

Wenn wir dagegen, wie man es von Alters her that, eben so wenig in den Verbindungen mit Sauerstoff, wie in denjenigen mit Wasserstoff, etwas Ungewöhnliches finden, und demgemäss in beiden Fällen aus der jeweiligen Sättigung des mehrwerthigen Atoms die Zusammensetzung herleiten, so ergiebt sich als unmittelbare Consequenz aus den angeführten Formeln, mit anderen, den Oxyden entsprechenden Verbindungen verglichen, dass der Stickstoff drei- und fünfwerthig, der Schwefel zwei-, vier- und sechswerthig, das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwerthig wirken kann.

Es geht aber, wenn wir so ohne jede vorgefasste Meinung die Frage über die Sättigung beurtheilen, schon aus diesen wenigen Beispielen unverkennbar hervor, dass der neue Sättigungsbegriff keineswegs, wie man so gern annehmen will, ein ausschliesslich quantitativer Begriff ist, sondern zu gleicher Zeit insofern auch ein qualitativer, dass in vielen Fällen, wie hier vor Allem beim Schwefel und Chlor, die Atomigkeit oder das Vermögen, andere Atome zu binden, auf der verschiedenen chemischen Beschaffenheit dieser Atome wesentlich beruht, und dass andererseits in unerlässlicher Folge davon der Wechsel der Valenz eine mehr oder weniger durchgreifende Veränderung der Eigenschaften voraussetzen muss. Nicht nur die Ato-

migkeit an sich, sondern auch der Wechsel der Atomigkeit, wo sich ein solcher nach immer genau festgestellten Regeln kundgiebt, ist „eine Grundeigenschaft der Elementaratome."

Die immer geringe Zahl von Chemikern, welche zufälligerweise von meiner oben citirten Arbeit (Ch. d. Jetztzeit) Kenntniss genommen haben, wissen hinreichend, dass ich von Anfang an eben diese Seite der vorliegenden Frage besonders hervorgehoben habe (vgl. z. B. S. 216 ff.). Dass sie dagegen von den Vertheidigern der constanten Atomigkeit vollständig vernachlässigt wird, ist kaum nöthig zu erwähnen. Nach dieser Theorie der Atomigkeit handelt es sich für ein jedes Element nur um ein gewisses Quantum von Materie und eine zum Ausdruck dafür dienende bestimmte Zifferzahl. Von der Qualität der Atome ist dabei gar nicht die Rede.

Diese Frage stand für mich im nächsten Zusammenhang mit meinem Versuche, die Grundgedanken der elektrochemischen Theorie von Berzelius insofern aufrecht zu erhalten, dass ich das Ungenügende in diesem völligen Zurücksetzen der qualitativen Seite der Erscheinungen nachzuweisen suchte. Es fiel mir nicht ein zu behaupten, dass, was Berzelius die elektrochemische Kraft nannte, mit der Elektricität identisch sei. Wenn noch Niemand ganz genau weiss, was eigentlich diese ist, obgleich in unseren Tagen wohl kaum eine andere der Naturkräfte mit so rastlosem Eifer studirt wird, so kann es nicht Wunder nehmen, dass wir nicht von jener etwas Genaueres wissen, um welche seit langen Jahren fast Niemand sich bekümmert hat.[1]) Wohl

[1]) Unter denjenigen Chemikern, welche in der späteren Zeit dem Einflusse des elektrochemischen Gegensatzes, mit voller Anerkennung seiner Wichtigkeit, ein mehr eingehendes Studium gewidmet haben, kann ich nicht umhin, die Herren E. v. Gerichten und Albrecht Rau besonders zu erwähnen. In ihren wohlbekannten Arbeiten: „Die Theorie der Säuren- und Salzbildung" und „Die Grundlage und Entwickelung der modernen Chemie" darf ich meinestheils einen ferneren Beweis sehen für die Berechtigung meines Versuches, eine in Vergessenheit gerathene Theorie wiederum in Erinnerung zu bringen und der wesentlich veränderten Auffassung unserer Zeit einigermaassen anzupassen.

ist es uns ein Leichtes, sie beide z. B. in Wärme überzuführen, aber diejenige Art der Bewegung, die wir als Wärme fühlen, ist es doch nicht, die unsere Telegraphendrähte durchläuft oder die das Chlorgas und das metallische Natrium zu unserem seit uralter Zeit wohl bekannten Kochsalze zusammenhält. Es fehlt ihr eben das, was diese beide so eigenthümlich kennzeichnet, diese mächtige Kraft des Gegensatzes mit ihrem nie ruhenden Streben, sich zu einem neutralen Ganzen zu verbinden, welche einerseits diese gewaltige Naturerscheinungen hervorruft, die wir im Kleinen für unsere Zwecke nachzumachen suchen, andererseits das ebenfalls über die ganze Welt ausgedehnte Gebiet der chemischen Erscheinungen beherrscht. Dieses und nur dieses war es, was ich in seinem früher völlig erkannten, später von einer Mehrzahl der jüngeren Chemiker fast ebenso völlig verkannten Recht zu erhalten suchte. Ich wollte keineswegs eine Erklärung der chemischen Kraft geben, sondern nur die gegensätzlichen Verhältnisse, die sich dabei so augenfällig geltend machen, zur Erklärung der einzelnen chemischen Erscheinungen zu verwerthen suchen. Ich wollte nur darauf hinweisen, dass es der Wissenschaft früher oder später zum Schaden gereichen muss, wenn man fortwährend, wie man es angefangen hatte, sich so zu sagen zur Ehre rechnen sollte, den chemischen Gegensatz, um sich auch dem leisesten Verdachte, als huldige man der veralteten elektrochemischen Theorie, zu entziehen, gänzlich ausser Acht zu lassen, und zwar bis dahin, dass man sogar die Namen positiv und negativ vermeiden musste, gleichwie man in einem ganz anderen Gebiete, um das Räthsel des Lebens zu lösen, kaum etwas mehr nöthig fand, als den Namen Lebenskraft aus der Wissenschaft zu streichen und die leichter zugänglichen todten Naturkräfte, die ihr verwickeltes Spiel in ihrem Dienste treiben, an deren Stelle zu setzen. Bei der vollsten Anerkennung von der ungemein grossen Bedeutung unserer in späterer Zeit so hoch erweiterten Kenntnisse im Bereiche des rein physikalischen Theiles der Wissenschaft, wie vor Allem die Wärmeerscheinungen betreffend, konnte ich doch darin keinen hinreichenden Ersatz für eben das finden, was wir

mit der alten elektrochemischen Theorie verloren hatten. Wohl war es in keiner Weise nothwendig, den Einfluss dieses chemischen Gegensatzes überall in den Vordergrund zu stellen. So konnten alle diese darauf beruhenden, Schritt für Schritt auf einander folgenden, mehr oder weniger in ihrem besonderen Bereiche epochemachenden Entdeckungen in der organischen Chemie, wie z. B. die der Ammoniakderivate von Wurtz und Hofmann, wodurch einer der ersten Schritte zur Atomigkeitslehre gemacht wurde, die Umwandlung der Nitrile in Carbonsäuren von Kolbe und Frankland, welche zur Kenntniss der Verbindungsgesetze des Kohlenstoffs den Weg bahnte, die Methode der Gewinnung von Phenolen von Kekulé, Wurtz und Dusart, die Oxysäuren-Synthese von Kolbe, die verschiedenen, jede in ihrer Art so wichtigen Chloroformreactionen von Hofmann und Tiemann u. s. w., natürlich ohne Weiteres gemacht und beschrieben werden, ohne dass man etwas besonders Bemerkenswerthes in der einfachen Thatsache zu finden brauchte, dass alle diese schönen Ergebnisse des Versuchs eigentlich ganz nebensächlich erhalten worden sind, weil das die ganze Reaction bedingende Streben zur Salzbildung die zur Zeit beweglichen Atome sich nur in dieser oder jener und in keiner anderen Weise zu ordnen zuliess. So hindert natürlich nichts, dass man sogar in Lehrbüchern für Anfänger das ganze Capitel über diesen Gegensatz, obgleich allerdings unter den rein chemischen Eigenschaften der Materie fast das einzige, was sich unter einen allgemeineren Gesichtspunkt zusammenstellen lässt[1]), nur mit äusserst leichter Hand in einigen kurzen

---

[1]) Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass wir darunter nicht alle diese rein individuellen Verwandtschaften der Elemente unterordnen können, wie z. B. das eigenthümlich schwächere Verbindungsstreben des Sauerstoffs zu Brom und Selen als zu Chlor und Schwefel, die viel stärkere Verwandtschaft der edlen Metalle zum Schwefel als zum Sauerstoff, während bei den Erdenmetallen das entgegengesetzte Verhalten obwaltet u. s. w. Aber das Gebiet des elektrochemischen Gegensatzes ist dessenungeachtet gewiss mehr als gross genug, um beim Versuche, das allgemein Gesetzmässige ausfindig zu machen, nicht unbeachtet werden zu dürfen.

Zeilen berührt, weil doch in der ganzen Reihe der später folgenden Einzelnheiten, wo von Säuren, Basen und Salzen die Rede ist, sich immer neue Beispiele davon von selbst darbieten. Man kann sich ja immerhin dabei beschränken, die Körper zu beschreiben und ihre Zusammensetzung, wie die zu ihrer Bildung dienenden Reactionen, in der angenommenen Formelsprache auszudrücken. Aber wenn es sich eben darum handelt, die Erscheinungen zu erklären und ihre Ursachen aus den Eigenschaften der Elementaratome herzuleiten, so muss es schon an und für sich zwingend geboten erscheinen, nicht ausschliesslich auf die nach Ziffern zählbaren quantitativen Bestimmungen, sondern zu gleicher Zeit auch auf die rein qualitativen Beziehungen und die den Zusammenhang bewirkenden Kräfte, so weit sie uns wenigstens in Bezug auf ihre Wirkungen aus der Erfahrung bekannt sind, Rücksicht zu nehmen. Wäre wirklich die ganze Frage über die Atomigkeit damit ein für allemal abgemacht, dass jedes Atom eine gewisse Zahl anderer Atome (nach der Einheit gezählt) zu binden vermag, ohne den geringsten Zusammenhang mit der sonst so mächtigen Kraft des Gegensatzes, so würde jedenfalls die umgekehrte Annahme in keiner Weise Vorzüge darbieten. Es möchte doch kaum zu bezweifeln sein, dass dem so ist.

Mit den früher beispielsweise angeführten wenigen Körpern ist so zu sagen die ganze Chemie in kurzem Auszuge gegeben.

Im einwerthigen Wasserstoff begegnen wir dem Typus der Radicale, wie wir diejenigen einfachen oder zusammengesetzten Substanzen nennen, bei welchen der elektrochemische Gegensatz, z. B. durch leichtes Ersetzen durch andere, stärker wirkende, besonders deutlich hervortritt. Wir wissen, dass die stärksten positiven wie negativen Radicale ebenfalls einwerthig sind. Calcium wird von dem sonst am nächsten stehenden Kalium, Blei von Thallium, Sauerstoff von Fluor bei Weitem übertroffen. Die zweiwerthigen übertreffen ebenso die am nächsten stehenden dreiwerthigen u. s. w. Dass wir die genannten, vor anderen negativen Elemente und die damit ähnlich wirkenden gewöhnlich als extraradical auffassen,

in Bezug auf das besonders in Rücksicht genommene Positive, macht natürlich nichts zur Sache.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse beim Kohlenstoff. Ohne jedes Vermögen, selbst als Radical zu wirken, stellt er uns dagegen den vollkommenen Typus eines, besonders mit Wasserstoff und Sauerstoff, radicalbildenden Elementes dar. Dass die so entschiedene Mehrwerthigkeit damit nahe zusammenhängt, lässt sich kaum verkennen.

Die Entdeckung von Dumas und Laurent, dass in Essigsäure und andere organische Körper Chlor statt Wasserstoff eintreten kann, wurde bekanntlich so aufgefasst, dass damit auch das Todesurtheil der elektrochemischen Theorie gefällt war. Wenn wir jetzt darauf Rücksicht nehmen, dass, wie man auch von Alters her wusste, die gesättigten Verbindungen von Sauerstoff sowohl wie von Wasserstoff hier beide leicht entstehen, oder, wie es jetzt heissen kann, dass die höchsten Wasserstoff- und Sauerstofftypen völlig einander entsprechen, und wenn wir ferner auch darauf gehöriges Gewicht legen, dass der Kohlenstoff nie als Radical auftritt (keine eigentlichen Salze des einfachen Elementes giebt), so können wir es kaum bemerkenswerth finden, dass er auch in hauptsächlich derselben Weise Chlorverbindungen geben kann, d. h. ohne dass die gewöhnlichen elektrochemischen Beziehungen deutlich hervortreten, oder z. B. ohne dass CCl_4 sich als gewöhnliches Haloidsalz verhält.[1] Wir können kaum umhin, anzunehmen, dass man auch hier ohne hinreichenden Grund aus dem Verhalten beim Kohlenstoff Schlüsse gezogen

[1] Es ist demnach nicht nöthig, darauf hinzuweisen, dass, wo es sich um Radicale handelt, der elektrochemische Einfluss des Chlors sich in ganz gewöhnlicher Weise geltend macht. Wer behauptet wohl z. B., dass Cl in CH_3Cl dieselbe Rolle spielt, wie das Wasserstoffatom in CH_4, dessen Platz es einnimmt, oder etwa Cl_2 in $COCl_2$ dieselbe wie H_2 in COH_2? Weil wir $CH_3.Cl$ schreiben zur besseren Angabe der extraradicalen Stellung des Chlors, können wir allerdings auch $CH_3.H$ schreiben, aber finden es mit gutem Grunde zu gar nichts nütze. Andererseits müssen wir ganz unerlässlich $CO.Cl_2$ und $CH_2.O$ schreiben, weil der Sauerstoff hier extra-, dort intra-radical wirkt und die Körper also gar nichts mit einander gemein haben. Das Trichloranilin hat seine basischen Eigenschaften gänzlich eingebüsst u. s. w.

hat in Bezug auf andere Elemente, die damit wenig oder nichts zu thun haben.

Bezüglich der entschieden negativen, ein- und zweiwerthigen Elemente, wie Chlor und Schwefel, liegt nun mehr als nahe auf der Hand anzunehmen, dass sie erst dadurch Fähigkeit erlangen, mit gehöriger Stärke andere negative Elemente zu binden, dass die vorhandene Summe von negativer Kraft sich auf mehrere Angriffspunkte vertheilt und in demselben Maasse relativ positiv wirkt. So natürlich auch bei den an sich positiven Elementen, nur in umgekehrter Ordnung. Mit der Steigerung des Verbindungswerthes sollte also überhaupt eine Verminderung des von Anfang an negativen oder positiven eine unerlässliche Folge sein. Statt selbst als Radical zu wirken, nähert sich das Element mehr und mehr dem Kohlenstoff als ausschliesslich radicalbildend. Es können sich so z. B. Schwefel und Mangan in den sechswerthigen, Chlor und Mangan in den siebenwerthigen Modificationen begegnen.[1])

Es lassen sich jedenfalls bei dieser einfachen Auffassung eine Menge von Umständen ganz natürlich erklären, die bei Annahme der constanten Atomigkeit ganz unerklärlich sind.

So können wir in keiner Weise etwas Eigenthümliches darin finden, dass die Sauerstoffsäuren des Chlors Schritt für Schritt um so beständiger sind, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Es muss so und nicht anders sein. Auch Michaelis, der doch schon die höheren Verbindungswerthe annimmt, findet es noch (in der von ihm bearbeiteten neuen Auflage von Graham-Otto's Lehrbuche I, S. 472) „sehr auffallend, dass (bei Darstellung des Kaliumjodates nach Millon) Jod mit Leichtigkeit das Chlor aus der Chlorsäure deplacirt." Es muss nach obiger Auffassung ganz natürlich

[1]) Der letztere Fall wäre nur insofern eigenthümlich, dass sich überhaupt als Regel ergiebt, dass entweder die paaren oder unpaaren Zahlen die für jedes Element vorzüglich bezeichnenden sind. Wollten wir auch hier ausschliesslich nach dem Kohlenstoff urtheilen, so müssten wir diese Regel als Gesetz aufstellen. Die Erfahrung lehrt uns doch unverkennbar, dass sie in Bezug auf die Materie überhaupt nur den Werth einer Regel, aber gewiss einer sehr entschiedenen, besitzt.

sein, weil es sich hier nicht um $\overset{I}{Cl}$ und $\overset{I}{J}$, sondern um $\overset{V}{Cl}$ und $\overset{V}{J}$, nicht um das am stärksten Negative, sondern um das gelegentlich am stärksten Positive handelt. Eben, weil wir wissen, dass Chlor sehr leicht das Jod des Kaliumjodids deplacirt, müssen wir annehmen, dass bei den Sauerstoffsäuren das Entgegengesetzte eintreffen soll. So müssen wir bei Kenntniss von der stark positiven Kraft der Alkalimetalle ohne Bedenken im Voraus annehmen, dass das Monooxyd des sonst so entschieden einwerthigen Elementes weniger normal und deshalb auch schwieriger zu erhalten sein müsse, als die Superoxyde, welche, beiläufig gesagt, sicher nichts mit dem Wasserstoffsuperoxyde zu thun haben, insofern man nicht entweder einen zweiwerthigen Wasserstoff oder einen vierwerthigen Sauerstoff oder einen sechswerthigen Kohlenstoff annehmen will, wozu doch gewiss keine hinreichende Gründe vorliegen. So müssen wir aus der fast ebenso stark positiven Kraft des Bariums im Voraus den Schluss ziehen, dass sein Bioxyd, weil das Chlor unmittelbar Salze giebt, mit Salzsäure nicht Chlor, sondern Sauerstoff frei machen soll u. s. w.[1]) Mit einem Worte: Will man sich

[1]) Als besonderen Beweis gegen die alte elektrochemische Theorie führt Kolbe (kurzes Lehrb. S. 55) den Umstand an, „dass auch die Atome eines und desselben Elementes sich anziehen und meist sehr stabile Verbindungen liefern.“ Es sei mir erlaubt, bezüglich dieser Frage Folgendes zu bemerken:

Wer z. B. die Reihe freier Elemente, wie KK, HH, ClCl, vom elektrochemischen Standpunkte aus ansieht, kann sie gewiss in keiner Weise mehr bemerkenswerth finden, als die in Allem entsprechenden Oxyde KOK, HOH, ClOCl. Kalium muss ja unter Steinöl verwahrt werden, das Chlor ist unter die am kräftigsten wirkenden chemischen Agentien zu zählen, während der freie Wasserstoff mit der vollkommenen Uebergangsstellung seines Atomes in ganz derselben Weise neutral auftritt, wie das Wasser im Vergleich mit den beiden anderen, ebensowohl wie die freien Elemente, augenscheinlich nicht normalen Oxyde. Gehen wir noch weiter links und rechts, so begegnen wir in Cs und Fl äusserst schwierig frei darstellbaren Grundstoffen. FlFl bildet sich ja (so wie das Oxyd FlOFl) gar nicht, wo es überhaupt eine andere Materie zu wählen giebt. Dass der Sauerstoff als OO nicht nur frei auftritt, sondern auch in einem solchen Zustande

die zahllosen Reactionen, die auf dem elektrochemischen Gegensatz beruhen, soweit es gehen kann, klar machen, so ist man unbedingt genöthigt, und zwar nicht am mindesten, wo es sich um einen Wechsel der Valenz handelt, auf diesen elektrochemischen Gegensatz Rücksicht zu nehmen.

In einem der früher citirten Aufsätze von J. Janowski[1]) heisst es noch (Decbr. 1875): „Nach den Untersuchungen von Lothar Meyer ist wohl die Variabilität der Valenz als vollkommen unzulässig von der Mehrzahl der Chemiker verworfen worden."

Ist diese Aussage wörtlich zu nehmen, so möchte sie doch allerdings jetzt nicht mehr in gleichem Grade zutreffend sein, Dank sei vor Allem der schönen Entdeckung Mendelejeff's von dieser, so zu sagen, von der Natur selbst geschriebenen Tabelle über die Grundstoffe und der geistreichen Weise, wie er dieselbe zu lesen verstanden hat. Der glückliche Erfolg seiner Arbeit möchte gewiss auch darauf beruhen, dass er ohne vorgefasste Meinungen über die Werthigkeit daran gegangen ist und demnach von Anfang an auch dem Sauerstoff sein Recht nicht vorenthalten hat.

---

des Gleichgewichts, dass die Atome durch Hitze gelockert werden müssen, um zur vollen Wirksamkeit zu gelangen, wäre aus seiner sehr entschiedenen Polarität leicht erklärlich. Bei den schwächer wirkenden zweiwerthigen Elementen kann es bekanntlich ganz ruhig bei einem Atome stehen bleiben, was schon an und für sich hinreichend beweist, dass man keineswegs ausschliesslich aus dem Atomwerthe die Zusammensetzung der freien Elemente herleiten kann. Hier wie sonst müssen die neu entdeckten quantitativen und die seit lange bekannten qualitativen Gesetze einander gegenseitig ergänzen. Berzelius wusste zur Zeit noch gar nichts über den Bau der freien Elemente. Aus ganz besonderen Gründen schrieb er z. B. ganz wie wir H^2, N^2, Cl^2, Br^2, J^2, Zn, Mg, dagegen mit uns verschieden P^2, As^2, O, C u. s. w. Dass er so oder so schrieb, war gewiss nicht dadurch veranlasst, dass seine elektrochemische Theorie das Auftreten der Radicale in wirklich freiem Zustande forderte. Von eigentlicher Formulirung des freien Elementes konnte noch keine Rede sein. Es war der Anfang der Verbindungen, weiter nichts. Es ist ja sogar so für uns noch bei der Mehrzahl der Grundstoffe.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1639.

Lothar Meyer, welcher mit Mendelejeff über die Priorität der Entdeckung streitet (Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 264)[1]) — wie es scheint mit vollem Recht in Bezug auf die

---

[1]) Aus Anlass eines schon älteren Ausspruchs Mendelejeff's (Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 352) benutze ich die Gelegenheit zu erklären, dass es mir meinerseits nie einfallen konnte, die Priorität der Entdeckung ihm streitig zu machen. Wenn ich, allerdings zunächst dazu veranlasst durch seine erste, in der Zeitschr. f. Chem. **12**, 405 eingeführte Notiz, deren Tragweite ich völlig einsah, (Ber. **3**, 533) meine Ansichten über die gegenseitigen Beziehungen der Grundstoffe in grösster Kürze mittheilte, wollte ich vor Allem theils auf die verschiedene Wirksamkeit der Elemente als selbst Radicale oder in doppelter Weise Radicalbilder, theils darauf aufmerksam machen, dass es augenscheinlich zwei parallel laufende Reihen von Grundstoffen giebt, einerseits mit paaren, andererseits mit unpaaren Atomzahlen oder, wie ich sie nannte, Elemente der Sauerstoff- und der Wasserstoffklasse (mit einfachen Atomen oder mit Doppelatomen wirkende nach Berzelius), die in jeder Hinsicht, Grösse der Atomgewichte, Sättigungsstadien (1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 u. s. w.) und elektrochemische Eigenschaften ganz einander entsprechen. Ich hatte dabei nur den seit lange bekannten natürlichen Gruppen von meinem Standpunkte aus ein aufmerksames Studium widmen können. Mendelejeff hat den Schlüssel zum ganzen natürlichen Systeme, worunter sich die einzelnen Glieder mit überraschender Einfachheit von selbst ordnen, aufgefunden, und zu gleicher Zeit auch rücksichtlich derjenigen Eigenschaften der Elementaratome, die ich besonders hervorheben wollte, Thatsachen an den Tag gebracht, die gar zu deutlich sprechen, um missverstanden zu werden. Wer diese wunderbare Reihe der leichtesten Grundstoffe: H; $\underline{\text{Li}}$, Be, Bo, $\underline{\text{C}}$, N, O, $\underline{\text{Fl}}$ und, zu noch volleren Umfassung von allen eigentlich unumgänglichen Grundstoffen, noch die zweite: $\underline{\text{Na}}$, Mg, Al, $\underline{\text{Si}}$, P, S, $\underline{\text{Cl}}$, einmal vorurtheilsfrei ansieht, kann schwierig umhin, daraus auch zu lesen, dass in dem Gegensatze der einfach wirkenden positiven und negativen Radicale, wie Li und Fl, Na und Cl u. s. w., und andererseits in der radicalbildenden Kraft der elektrochemisch indifferenten, mehrwerthigen Elemente, wodurch sich dieser Gegensatz, wie vor Allem beim typisch mehrwerthigen und radicalbildenden Kohlenstoff, fast in's Unendliche variiren lässt, die wesentlich leitenden Gedanken ausgesprochen liegen, wonach die Natur selbst ihre chemischen Bauten ausführt. Das Vorhandensein von Parallelreihen paar- und unpaarzahliger Grundstoffe, so wie der bestimmte Unterschied zwischen Wasserstoff- und Sauerstofftypen tritt ebenso augenscheinlich, natürlich wenn man darauf vorbereitet ist und nicht das Eine oder Andere im Voraus als gesetzwidrig läugnet, beim ersten

Entdeckung an sich oder bezüglich des Ordnens nach der Grösse der Atomgewichte, schwierig aber, wie auch der Verfasser jetzt nicht beansprucht, in Bezug auf die volle Verwerthung derselben, die erst später folgte und auch bei seinem Standpunkte, für welchen nur die physikalischen Eigenschaften der Materie von einigem Belang sind, erst später folgen musste — hat sich nun fast vollständig, indem er sich Schritt für Schritt von der typischen Auffassung entfernt, Mendelejeff's Ansichten angeschlossen, nimmt also (in der vierten Auflage, 1880, seiner wohl bekannten Arbeit: „Die modernen Theorien der Chemie" Thl. II in dem letzten Abschnitte, über den chemischen Werth, wie S. 371 ff.) auch auf die Oxyde Rücksicht, spricht demnach z. B. von einem ein- und siebenwerthigen Chlor, was nach der Theorie der constanten Atomigkeit ganz „unzulässig" ist, und scheut sich sogar nicht, die Begriffe elektropositiv und negativ bei Fragen über die Werthigkeit öfters zu benutzen: allerdings ein sehr interessantes und bei der hervorragenden Stellung des Verfassers hoch zu schätzendes Nachgeben seitens der, wie es heissen soll, allein wissenschaftlichen mathematisch-physikalischen Theorie für die einfachen, rein chemischen Thatsachen.[1])

Blicke hervor. Kurz, aus blossen Andeutungen des Gesetzmässigen sind erst hierdurch wirkliche Naturgesetze geworden, welche auch von Anfang an anders Denkende früher oder später erkennen müssen.

[1]) Freilich macht es einen eigenthümlichen Eindruck, dass der Verf. noch in einem früheren Abschnitte desselben Theiles seiner Arbeit, z. B. S. 248, nur das Wolfram als „unzweifelhaft sechswerthiges Element" rechnet und z. B. S. 232 eine Formel, wie Cl.O.S.O.O.O.S.O.Cl des Pyrosulfurylchlorides $O\begin{matrix}\overset{VI}{SO_2}.Cl\\ SO_2.Cl\end{matrix}$ nur deshalb „etwas verdächtig" findet, weil Isomerien noch fehlen u. s. w. Es könnte dies auf die leicht erklärliche Schwierigkeit deuten, die typischen Ansichten, welche der ganzen Darstellung zu Grunde gelegt sind, wie es zuletzt nöthig wird, gänzlich zu verlassen. Aber eben durch dieses schrittweise Fortschreiten wird das Ganze nur um so interessanter, die Beweise für die Unhaltbarkeit der constanten Atomigkeit im typischen Sinne nur um so schlagender. Wenn vielleicht deshalb in der Zukunft die oben citirte Aussage Janowsky's seitens der typischen Schule wieder-

Unter den vielen Chemikern, die doch immer noch an der Theorie treu festhalten, nenne ich nur Roscoe und Schorlemmer, als Verfasser von dem in so vielen Hinsichten sehr ausgezeichneten und sicherlich viel benutzten „ausführlichen Lehrbuche der Chemie" (Braunschweig 1877 bis 1882). Sie erklären nach dem Beispiele von Kekulé S. 84, dass „der chemische Werth eines Elementes bedingt ist durch die Anzahl einwerthiger Elemente, welche mit einem Atom desselben eine unzersetzt flüchtige Verbindung bilden." Der Sauerstoff hat also gar nichts zu sagen. Die höheren Oxyde werden mit sich selbst bindendem Sauerstoff geschrieben.

Will man gegen eine solche Ansicht über die Valenz der Atome, welche auf die Qualität derselben gar keine Rücksicht nimmt, die aus den Sauerstoffverbindungen N_2O_5, $NO_2.OH$, $NO_2.Cl$ u. s. w. hergeleitete Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zu beweisen suchen, wird es also zu nichts dienen, was sonst so äusserst nahe liegt, die alte Ammoniumtheorie von Berzelius in Anwendung zu bringen. Dass $NH_4.Cl$ in Allem dem Chlorkalium entspricht, dass das organische Derivat $N(CH_3)_4.OH$ vollständig dem Kalihydrate ähnelt u. s. w., fällt Alles in den Bereich der rein qualitativen oder der rein chemischen Eigenschaften. Die Radicale sind ja nur zufällige Reste von einem gelegentlich angenommenen Ganzen und, wo dieses Ganze nicht anerkannt wird, sind sie immer noch „keine existirenden Grössen" (Kekulé, Lehrb. I, S. 152). Der elektrochemische Gegensatz hat nichts zu bedeuten, weil der Kohlenstoff Chlor statt Wasserstoff binden kann. Nur die physikalischen Merkmale haben bleibenden Werth. Man stellt die Forderung auf, dass alle atomistische Verbindungen, die verflüchtigt werden können, beständig gegen Hitze sein müssen. Mit der typischen Schreibweise $NH_3 + HCl$ wird also die Dreiwerthigkeit des Stickstoffs aufrecht gehalten, ohne Rücksicht darauf, dass

holt wird, mit dem einzigen Unterschiede, dass es statt „unzulässig" zulässig oder unumgänglich und statt „verworfen" anerkannt heisst, so möchten doch dabei auch Namen wie Frankland und Kolbe, um unter Vielen diese nur zu nennen, nicht vergessen werden.

aus demselben Grunde z. B. die Schwefelsäure H_2SO_4, ganz wie man nach den alten dualistischen Aequivalentformeln, wenn auch nur nothgedrungen und nur bis auf Weiteres (vergl. z. B. Berzelius' Lehrb. V, Aufl. I, S. 457) schreiben musste, als moleculare Zusammenlagerung von H_2O und SO_3 betrachtet werden muss.[1])

Auch beim Schwefel, wovon hier zunächst die Rede ist, sind bekanntlich in Bezug auf die vierwerthige Modification desselben die Verhältnisse ganz die gleichen wie beim fünfwerthigen Stickstoff, mit dem einzigen Unterschiede, dass hier, bei der viel grösseren Entfernung von dem elektrochemisch indifferenten Kohlenstoff, zur Aufnahme von positiven Atomeinheiten als Ersatz für Sauerstoff unbedingt statt Wasserstoff die viel kräftiger bindenden Alkoholradi-

---

[1]) Wegen der Entdeckung von Wurtz, dass PCl_5 (wie das später erkannte PFl_5) unter gewissen Umständen normale Dampfdichte zeigt, sieht sich Lothar Meyer zuletzt (l. c. II, S. 342) zu der Annahme veranlasst, dass auch die übrigen Elemente der Phosphorgruppe fünfwerthig wirken können, findet aber dennoch „zur Zeit wenigstens die Kekulé'sche Auffassung nicht entbehrlich, weil wir andererseits Gefahr laufen, den chemischen Werth irrthümlich zu gross abzuleiten", wie z. B. (S. 367) aus der Verbindung NH_4JCl_4 die Neunwerthigkeit des Stickstoffs. Ich zweifle meinestheils nicht, es werde sich in der Zukunft zeigen, dass die Verbindungen mit Sauerstoff die allein völlig zuverlässige Anleitung geben in Bezug auf die höheren und höchsten Verbindungswerthe, wie der Wasserstoff, wo auch nach ihm gezählt werden kann, in Bezug auf die niederen das sicherste Urtheil zulässt. So lange es keine höhere Säure des Stickstoffs, als die Salpetersäure giebt, haben wir noch keinen Grund, einen mehr als fünfwerthigen Stickstoff anzunehmen. Die beispielsweise angeführte Verbindung ist augenscheinlich ein ganz normales Doppelsalz von NH_4Cl und JCl_3, völlig z. B. dem Ammoniumplatinchlorid $2NH_4Cl + PtCl_4$ entsprechend, worin Chlor (als Doppelatom Cl : Cl) den Zusammenhang vermittelt, wenn man nicht lieber bei den Doppelsalzen im Allgemeinen eine blos moleculare Bindung annehmen will. Die sehr haloïdreichen Verbindungen entschieden positiver Radicale, besonders diejenigen, worin Jod eingeht, möchten überhaupt, weil die Haloïde auch mehratomig wirken können, für Fragen über die höchste Valenz wenig Werth haben, während Wasserstoff und Sauerstoff nie das niedrigste Sättigungsstadium (1 und 2) zu verlassen scheinen und eben deshalb wirklich maassgebend sein können.

cale angewandt werden müssen. Die Entdeckung Oefele's von den Sulfinbasen, z. B. $S(CH_3)_3.OH$, war natürlich für die Anhänger der Ammoniumradicaltheorie ein sehr willkommener Beweis für die angenommene Aehnlichkeit in Zusammensetzung zwischen Kohlensäure und schwefliger Säure. Aber weder SH_4 noch SR_4 kann dargestellt werden, ganz wie beim Stickstoff die Verbindungen NH_5 und NR_5 noch fehlen, und wegen der allzu entschiedenen Radicalbildung, oder, wenn man so lieber sagen will, wegen der allzu grossen Verschiedenheit der Angriffspunkte, wahrscheinlich für immer fehlen sollen. Die Sulfinbasen sind wenig beständig und deshalb für die typische Auffassung nichts beweisend, wenn es auch, bei noch so geringer Rücksicht auf die qualitativen Beziehungen, jedenfalls ganz eigenthümlich erscheinen muss, dass Methylalkohol durch einfache Addition des völlig indifferenten und in derselben Meinung, wie z. B. das Methylcarbid $\overset{IV}{C}(CH_3)_4$, gesättigten Methylsulfides $\overset{II}{S}(CH_3)_2$ entschieden alkalisch und z. B. mit verdünnter Salzsäure äusserst leicht zu Methylchlorid überführbar werden kann.

Noch weniger können auf diesem Wege für die Sechswerthigkeit des Schwefels entscheidende Beweise zu erwarten sein. Ich habe dahin zielende Versuche angestellt, aber lasse die Ergebnisse derselben, als in verschiedener Weise deutbar, hier unerwähnt. Die Gegenwart von dem zu gleicher Zeit so vorzüglich radicalbildenden und stark negativen Sauerstoff scheint hier unerlässlich.

Wenn ich also unter solchen Verhältnissen in oben citirter Arbeit (Chem. d. Jetztzeit) mich über den höchsten Verbindungswerth des Stickstoffs auszusprechen hatte, so musste es mir besonders wichtig erscheinen, auch andernorts eine fernere Stütze zu finden für die aus der Zusammensetzung der Säure hergeleitete Pentavalenz desselben, und zwar eine Stütze, welche, wenn möglich, noch schwieriger wegzuraisonniren war, als die aus dem so scharf ausgeprägten Vermögen des Ammoniaks, mit Säuren salzartige Verbindungen zu geben, schon von Alters her gewonnene, aber vom typischen Standpunkte als ungenügend erklärte.

Es stand mir sogleich (vgl. a. a. O. S. 280 ff.) eine solche zu Gebote in den in so vielen Hinsichten bemerkenswerthen Metallammoniakverbindungen, die durch directe Addition von Ammoniak zu Salzen und Oxyden verschiedener schwerer Metalle entstehen; ich brauchte also nur die Annahme, dass sich der Verbindungswerth des Stickstoffs von 3 zu 5 steigern lässt, um zu einer ebenso einfachen als natürlichen Erklärung ihrer Zusammensetzung und darauf beruhenden chemischen Wirksamkeit zu gelangen, während beim Festhalten der constanten Atomigkeit eine solche Erklärung in keiner Weise möglich wird.

Beiläufig gesagt, waren mir zur Zeit diese Verbindungen auch deshalb von besonderem Interesse, weil sie mir ein sehr bemerkenswerthes Beispiel lieferten von den Berzelius'schen Paarungsformeln, in welchen ich die ersten Bahnbrecher für die jetzige Structurchemie gesehen habe, während man sie Seitens der typischen Schule als vollkommen bedeutungslos gefunden hat und immer noch finden will.[1]) Dem Grund-

---

[1]) So heisst es z. B. bei Lothar Meyer (a. a. O. S. 212) über die Paarungstheorien: Diese in Gerhardt's je nach dem Zwecke der Darstellung wandelbaren Formeln unschädliche Vorstellung der Paarung erhielt durch Berzelius und andere Forscher, welche sich ihrer bedienten, eine übertrieben grosse Bedeutung und stiftete viel Verwirrung."

In dem März 1841 ausgegebenen Jahresber. für 1840, S. 82 (Schwedische Ausgabe) erklärt Berzelius gelegentlich der Entdeckung von Reiset's Basis ausdrücklich, dass er (statt wie früher auf Verbindungen, wie diejenigen von Schwefelsäure mit Indigo oder Naphtalin zu verweisen) „das im vorigen Jahresber. von Gerhardt vorgeschlagene Wort copulé benutzen will und es mit dem wohl bekannten schwedischen Worte kopplad, das fest zusammengebunden bedeutet (in der deutschen Uebersetzung gepaart) übersetzen will." Wer aber daraus den Schluss zieht, dass Berzelius auch Gerhardt's „Vorstellung der Paarung" adoptirt hat, möchte nur neben der aus Gerhardt's Traité de chimie IV, S. 672 citirten Stelle auch z. B. Berzelius' Lehrb. I, S. 459 und IV, S. 49 (5. Aufl.) flüchtig durchlesen. Ueber den Begriff der Paarung war Berzelius nie im Unklaren. Die gepaarten Körper — Säuren und Basen in der eigenthümlichen Bindung, dass sie ihre chemische Wirksamkeit dabei nicht einbüssen — waren ihm sämmtlich durch die Erfahrung gegeben. Durch die Paarungsformeln sollte man,

gedanken Berzelius' bei seinen Paarungsformeln treu folgend, brauchte ich nur die von ihm gegebene Formel für Reiset's Basis nach der jetzigen, durch den Verbindungswerth der Bestandtheile streng geregelten Schreibweise umzuschreiben, um den in Allem genügenden Ausdruck für die Zusammensetzung zu erhalten.

Wegen ihrer Beständigkeit besonders ausgezeichnet sind bekanntlich die Ammoniakverbindungen des Platins und des

---

so weit es noch möglich war, der wahren Constitution dieser complicirten Körper näher treten, während sie von Gerhardt fast ganz beiläufig und ohne jede Beschränkung auf eine gewisse Körperklasse angewandt wurden, um durch diese neue, zum gelegentlichen Ersatz für Substitution benutzte Ausdrucksweise nur um so deutlicher zu zeigen, dass unsere Formeln gar nichts mit der Constitution zu thun haben. Aus Berzelius' Paarungsformeln für Dumas' Chloressigsäure $C_2\overline{C}l_3 \frown . C_2O_3$, $\overline{H}O$ und z. B. für das Anilin $C_{12}\overline{H}_4 \frown . \overline{N}\overline{H}_3$ haben sich ja unter Kolbe's und Wurtz-Hofmann's Händen Schritt für Schritt unsere jetzigen Ansichten über die Bindungsart der Atome entwickelt. Was wäre wohl der Erfolg für die Wissenschaft gewesen, wenn Gerhardt noch 1856 (Tr. d. Ch. a. a. O., acht Jahre nach Berzelius' Tod) neben der vom Verf. citirten Paarungsformel $\left.\begin{matrix} C_2(Cl_3)O \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Dumas' ursprüngliche Substitutionsformel als eine Paarung mit Chlor typisch aufgefasst) oder z. B. $\left.\begin{matrix} C_2H_3(O) \\ H \end{matrix}\right\} O$ („Acetosum gepaart mit Sauerstoff") u. s. w., nicht auch die von Berzelius-Kolbe entlehnte wahre Paarungsformel $\left.\begin{matrix} (CH_3)CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ hätte benutzen können? Dass wir jetzt wissen, worauf die sog. Paarung beruht, d. h. auf dem Vermögen der Atome, mit mehrwerthigen Atomen, wie C mit $\overset{IV}{C}$, C mit $\overset{VI}{S}$, C mit $\overset{III}{N}$, Pt mit $\overset{V}{N}$ u. s. w., ein gemeinschaftlich wirkendes Ganzes zu bilden, darf uns nicht verhindern, das Wahre und für immer Bestehende in der Auffassung unserer Vorgänger anzuerkennen. — Aber in der fraglichen Darstellung der modernen Theorien fängt ja die Geschichte mit der Schreibweise nach frei wirkenden Wasserstoffatomen an. Die von Berzelius und seinen Zeitgenossen benutzten Aequivalentatomformeln gehören wohl sämmtlich zu „der jetzt vergessenen Formelfluth" (a. a. O. S. 211) und haben demnach keinen geschichtlichen Werth.

In Bezug auf die Entwickelung des Paarungsbegriffes und die viel besprochenen „spöttischen Noten" von Berzelius im Vergleich mit denjenigen von Kekulé über denselben Gegenstand möchte ich übrigens auf meine Chemie der Jetztzeit, S. 78 ff. verweisen.

Cobalticums, jene mit 2 oder 4, diese mit gewöhnlich 10 oder 12 NH_3.

Wir erklären uns ihre Entstehung z. B. aus dem Metallchloride, indem ein, zwei oder, wie es scheint, höchstens drei Moleküle Ammoniak zwischen Metall und Chlor eintreten und gelangen so zu den Formeln, wie:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix}\overset{V}{N}H_3\,.\,Cl\\ NH_3\,.\,Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad \overset{II}{Pt}\begin{matrix}\overset{V}{N}H_3\,.\,\overset{V}{N}H_3\,.\,Cl\\ NH_3\,.\,NH_3\,.\,Cl\end{matrix} \qquad \overset{VI}{Co}\begin{matrix}Cl\\ NH_3\,.\,NH_3\,.\,Cl\\ NH_3\,.\,NH_3\,.\,NH_3\,.\,Cl\\ NH_3\,.\,NH_3\,.\,NH_3\,.\,Cl\\ NH_3\,.\,NH_3\,.\,Cl\\ Cl\end{matrix}\,.$$

Die Platinbasen sind in der letzten Zeit vorzugsweise von Cleve studirt. Zur Kenntniss der Basen vom Typus der beispielsweise angeführten Kobaltbase hat neben Gibbs und Genth besonders Jörgensen durch seine sehr eingehenden Studien über die Chrombasen und zuletzt über die kürzlich beschriebenen interessanten Rhodiumbasen wichtige Beiträge geliefert.[1])

Jeder neue Zuwachs zu unserer Kenntniss dieser eigenthümlichen Körper hat mir nur zur weiteren Bestätigung der oben angedeuteten einfachen Auffassung ihrer Zusammensetzung gedient.

Bei den immer noch höchst wechselnden Ansichten über die Constitution und Entstehungsweise der fraglichen Körper möchte ich ein anderes Mal etwas näher auf diese gewiss nicht unwichtige Frage eingehen. Jetzt würde es mich gar zu weit führen.

Bei der in Rede stehenden Auffassung der Metallammoniake als sprechende Beweise für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, lag es nun sehr nahe, in ganz derselben Weise nach ferneren Beweisen für die Vierwerthigkeit des Schwefels zu suchen.

Die Ergebnisse der in solcher Absicht angestellten Versuche sollten eigentlich der Hauptgegenstand dieser Mittheilung sein. Bei den einleitenden Bemerkungen über die

---

[1]) Vergl. Jörgensen, dies. Journ. [2] 25, 346.

allgemeinen Grundsätze bezüglich der Sättigung, zu deren Bestätigung die Versuche gemacht wurden, habe ich mich verleiten lassen, auf die verschiedenen Seiten der wichtigen Frage näher einzugehen, als es der beschränkte Raum zulässt. Ich finde mich deshalb genöthigt, für jetzt in Bezug auf die rein thatsächlichen Ergebnisse mich in grösster Kürze zu fassen.

Wie sich $\overset{III}{N}$ zu $\overset{V}{N}$ verhält, so verhält sich auch $\overset{II}{S}$ zu $\overset{IV}{S}$. Wie NH_3 wegen seiner zwei noch ruhenden Verwandtschaftseinheiten als verbindendes Glied zwischen den beiden entgegengesetzten Gliedern eines Metallchlorids, MCl, eingehen kann, unter Bildung eines positiven Metallamminradicals, welches viel besser als das Metall für sich den Forderungen des Chlors entspricht, so muss SR_2 — dass SH_2 nicht dazu befähigt ist, zeigt schon das Fehlen des Wasserstoffsulfinchlorids $SH_3 . Cl$ — in ähnlicher Weise zur Entstehung vom Chlorid eines ebenfalls, wenn auch schwächer basischen Metallsulfinradicals Anlass geben, oder kurz gefasst: die Verbindungen:

$$M . \overset{V}{N}H_3 . Cl \text{ und } M . \overset{IV}{S}R_2 . Cl$$

müssen einander entsprechen.

Voraussetzungen wie diese müssten natürlich einem jeden Chemiker ganz fremd bleiben, welcher der einzigen Wasserstoffverbindung wegen den Schwefel von vornherein als ausschliesslich zweiwerthig auffasst. Die durch den Versuch gewonnenen Resultate stellen die Berechtigung derselben ausser Zweifel. Es handelt sich also um:

den Metallstickstoffbasen entsprechende Metallschwefelbasen.

Es folgt von selbst, dass ich vor anderen Metallen zuerst mit dem Platin Versuche anstellte. Methylsulfid, das ich andererseits zuerst anwandte, wirkt allzu heftig ein. Aethylsulfid hat in jeder Hinsicht die besten Resultate gegeben.

Ich fand natürlich gleich, wie ich mich für den Augenblick nicht erinnerte, dass Verbindungen von Schwefeläthyl

mit Metallchloriden schon seit lange bekannt gewesen sind, da von A. Loir, schon i. J. 1853 dergleichen mit Quecksilberchlorid, $HgCl_2 + C_4H_{10}S$, und Platinchlorid, $PtCl_4 + 2C_4H_{10}S$, dargestellt und analysirt wurden [1]) Die letztere Verbindung wird nur kurz erwähnt, als „unter denselben Umständen entstehend und ähnliche Eigenschaften und Reactionen zeigend wie die vorhergehende," welche vollständiger beschrieben und z. B. als sich an der Luft freiwillig zersetzend bezeichnet wird. Ich bemerke nur ganz beiläufig, dass ich bei dem von mir, allerdings in anderer Weise, dargestellten Körper andere Eigenschaften gefunden habe (z. B. den Schmelzpunkt 70^0 höher als den von Loir angegebenen). Jedenfalls hat man doch augenscheinlich auf diese und andere ähnliche, dann und wann später erhaltene Schwefelverbindungen kein weiteres Gewicht gelegt, indem man sie, ohne irgend eine nähere Prüfung anzustellen, als zufällige, rein moleculare Additionsprodukte betrachtet hat, bei denen von atomistischer Bindung nicht die Rede ist.

Wie es bei den Ammoniakverbindungen am besten geschieht, habe ich die Anwendung des Platins in Form von Kaliumplatinchlorür am vortheilhaftesten gefunden. Beim Schütteln der Lösung mit einer nach 2 Mol. genau abgewogenen Menge Aethylsulfid wird die gesuchte Verbindung als eine gelbe, schwere Fällung erhalten, nach der Gleichung ($Ae = C_2H_5$):

$$PtCl_2 + 2SAe_2 = Pt(SAe_2)_2 . Cl_2.$$

Dieses Chlorid hat mir als Ausgangspunkt gedient für verschiedene daraus dargestellte Verbindungen des fraglichen Radicals.

In Analogie mit den Namen Platosammin und Platosäthylammin für die entsprechenden Stickstoffradicale $Pt(NH_3)_2$ und $Pt(NAe_3)_2$ soll das schwefelhaltige Radical $Pt(SAe_2)_2$ (oder $PtS_2C_8H_{20}$) als Platosäthylsulfin bezeichnet werden.

Wie das Chlorid sind die Haloïdverbindungen überhaupt in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht, schwieriger in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 371.

äusserst leicht in Chloroform löslich; sie sind schön gefärbt, entweder, wie das Chlorid, gelb oder, wie das Jodid, roth. Sie krystallisiren am besten aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, verändern sich wenigstens nicht merkbar in der Luft, was den oben genannten Andeutungen Loir's zu widersprechen scheint. Dass die Beständigkeit keine geringe ist, wird am deutlichsten dadurch bewiesen, dass ich, was allerdings sehr bemerkenswerth ist, bei vorsichtigem Erhitzen im Kolben das etwa 44 pCt. Platin enthaltende Chlorid zum Theil mit dem Aussehen nach unveränderten Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit in Alkohol u. s. w.) sublimirt erhalten habe. Natürlich muss in Folge hiervon die Platinbestimmung mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden. Dass durch stärkeres Erhitzen vollständige Zersetzung folgt, ist kaum nöthig zu bemerken.

Die Sauerstoffsalze sind äusserst leicht löslich in Wasser. Von den Salzen der gewöhnlichen Säuren habe ich daraus nur das Sulfat $Pt(SAe_2)_2SO_4 + 7H_2O$ in deutlich ausgebildeten, grossen Krystallen erhalten. Das Nitrat und das Phosphat trocknen über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, sehr dicken Flüssigkeit ein.[1]) Eine bemerkenswerthe Ausnahme macht das Nitrit, das in Schwerlöslichkeit an die Haloïdsalze erinnert, aber doch durch seine schneeweissen, kleinen Krystalle sich von denselben unterscheidet.

[1]) Doch können bei verschiedenen Darstellungsweisen die Eigenschaften mehr oder weniger variiren, und so z. B. das Nitrat, aus Alkohollösung des Chlorids bereitet, auch in Krystallen auftreten, während es, aus der wässrigen Lösung des Chlorids dargestellt, sich, wie oben beschrieben, verhält. Es gehört aber dies zu den erst im Folgenden berührten Isomeriefragen.

Es ist mir hierbei eine angenehme Pflicht zu erwähnen, dass nach Privatmittheilung von S. M. Jörgensen in Kopenhagen einige der fraglichen Verbindungen, nämlich neben dem Chloride das Jodid, ein Hyperjodid und ein krystallinisches Nitrat schon vor ziemlich langer Zeit von ihm dargestellt worden sind, ohne dass er doch die Versuche weiter ausführte. Weil Jörgensen zu den wenigen Chemikern gehört, welche meine Ansichten über die Metallammoniake völlig theilen, so kann dies nur um so mehr für die allgemeine Berechtigung meiner Auffassung sprechen.

Die freie Base ist in Wasser leicht löslich mit alkalischer Reaction. Ueber das freie Radical kann ich noch nichts Bestimmtes sagen.

Wie es mir vor längerer Zeit[1]) nachzuweisen glückte, dass nicht nur die Platosammine, sondern auch die meiner Ansicht nach völlig entsprechenden Platocyanide und Platonitrite ohne Störung des molecularen Zusammenhanges direct Cl_2, Br_2 u. s. w. aufnehmen können, indem das bivalente „Platosum" zum tetravalenten „Platinicum" übergeführt wird, so lassen sich auch hier sehr leicht die entsprechenden Verbindungen des Platinäthylsulfins, $\overset{IV}{Pt}(SAe_2)_2$ darstellen. So z. B. das Chlorochlorid, $Cl_2Pt(SAe_2)_2 . Cl_2$, der Analyse nach die Verbindung Loir's, gelb, das Bromochlorid, $Br_2Pt(SAe_2)_2 . Cl_2$, roth u. s. w. Dieselben sind schwieriger löslich, auch in den kräftigsten Lösungsmitteln, als die entsprechenden Platosumverbindungen, weshalb auch die Krystalle gewöhnlich sehr klein erhalten werden.

Von den Sauerstoffsalzen scheinen dergleichen Additionsprodukte kaum erhalten werden zu können, weil bei der Reaction die Säure zu leicht abgeschieden wird. Z. B. aus dem Platosulfate mit Brom ist wenigstens das Hauptprodukt das intensiv rothe Bromobromid.

Die nähere Beschreibung von den Eigenschaften und Darstellungsmethoden dieser verschiedenen Verbindungen, so wie die analytischen Belege, zu einer späteren Gelegenheit verschiebend, will ich nur über die Ergebnisse meiner Versuche, die der Platodiamminbase entsprechende Disulfinbase darzustellen, noch einige Worte anführen. Wohl sind sie insofern ohne Erfolg geblieben, dass sich diese Verbindung allzu unbeständig gezeigt hat, um mit einiger Sicherheit isolirt werden zu können. Doch sind Resultate gewonnen, welche ohne Rücksicht darauf, dass sie an und für sich nicht ohne Interesse sind, wenigstens die Möglichkeit ihrer Existenz über jeden Zweifel zu heben scheinen.

Wird das Platosulfinchlorid, unter Umschütteln mit ziemlich viel Wasser, mit noch 2 Mol. Aethylsulfid behan-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 202.

delt, so geht es unter Aufnahme des Sulfids in eine halbfeste schmierige Masse über. Etwa 24 Stunden sich selbst überlassen, vermindert sich diese mehr und mehr, und schliesslich ist, mit Ausnahme eines leichten gelb gefärbten Oeles, das auf der Oberfläche schwimmt, Alles in eine ganz klare, schwach gelbliche Lösung übergeführt. Dieser merkwürdige Vorgang der Lösung ist mir in Manchem noch unbegreiflich. Das Oel ist Schwefeläthyl zu etwa derselben Menge, wie das eben zugesetzte. Wird die davon abgeschiedene, klare Lösung in offener Schale ruhig stehen gelassen, so scheidet sich nach und nach das Gelöste in gelblichen Krystallkrusten ab, die, wenn sie auf den Boden gefallen sind, durch neue ersetzt werden, bis zuletzt die Flüssigkeit nur Wasser enthält. Das so Ausgefällte ist natürlich nicht das gesuchte Tetrasulfin, sondern der analytischen Zusammensetzung nach dasselbe, wie das von Anfang angewandte Sulfinchlorid mit $2\,SAe_2$, aber in den Eigenschaften wesentlich verändert. Ich will der Kürze wegen das zuerst erhaltene α-Chlorid, das sodann veränderte β-Chlorid nennen.

	α-Chlorid.	β-Chlorid.
Farbe:	hochgelb	bleichgelb.
Krystalle:	kurze Prismen	grosse, dünne Tafeln.
Schmelzpunkt:	81°	106.°

Ich fand keinen Ausweg, diese eigenthümlichen Verhältnisse in irgend einer anderen Weise zu erklären, als durch die Annahme von folgenden, nach einander eintretenden Reactionen.

Immer von der Voraussetzung ausgehend, dass, insofern die an und für sich so verschiedene Natur der beiden Grundstoffe es zugeben kann, die in Rede stehenden Schwefelverbindungen mit den entsprechenden, besser bekannten Stickstoffverbindungen ein übereinstimmendes Verhalten zeigen müssen, fand ich mich zu der Annahme berechtigt, dass auch die Reactionen von Anfang an in ähnlicher Weise verlaufen. Der Einfluss des Platins auf Steigerung der Fähigkeit des mehrwerthigen Stickstoffs, unter Entstehung eines noch kräftiger wirkenden positiven Radicals, an sich selbst gebun-

den (gepaart) aufzutreten, könnte sich in derselben Weise auch beim vierwerthigen Schwefel geltend machen.

Wir wissen also, dass beim Behandeln einer Lösung von Platochlorkalium mit Ammoniak im ersten Stadium Peyrone's Chlorid entsteht, das ich ohne Bedenken als Platosemidiammin nach der Formel: $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3.NH_3.Cl}{Cl}$ und nicht $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3.Cl}{NH_3.Cl}$ bezeichne.

Die ursprüngliche Reaction wäre also hiernach näher als oben durch folgende Gleichung bestimmt:

$$1)\qquad PtCl_2 + 2\,SAe_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{SAe_2.SAe_2.Cl}{Cl}$$

Platosemidiäthylsulfinchlorid = α-Chlorid.

Wird Peyrone's Chlorid mit mehr Ammoniak behandelt, so entsteht das Chlorid des gewöhnlichen Reiset'schen Platodiammins: $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3.NH_3.Cl}{NH_3.NH_3.Cl}$.

Durch Einwirkung von noch 2 Mol. SAe_2 würde also die Reaction eintreten:

$$2)\quad Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{SAe_2.SAe_2.Cl}{Cl} + 2\,SAe_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{SAe_2.SAe_2.Cl}{SAe_2.SAe_2.Cl},$$

Platodiäthylsulfinchlorid.

Durch Erhitzen von Reiset's Chlorid werden $2\,NH_3$ entfernt, und man erhält also das Chlorid von Reiset's zweiter Basis oder das Platosamminchlorid: $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3.Cl}{NH_3.Cl}$.

Es zeigt sich, dass beim Schwefel diese Reaction ungemein leichter und schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Die Abscheidung von Schwefeläthyl kann demnach durch die Gleichung:

$$3)\qquad Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{SAe_2.SAe_2.Cl}{SAe_2.SAe_2.Cl} - 2\,SAe_2 = Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{SAe_2.Cl}{SAe_2.Cl},$$

Platosäthylsulfinchlorid = β-Chlorid

ausgedrückt werden.

Dieser Name wäre also im Vorigen weniger richtig dem zuerst erhaltenen Produkte (dem α-Chloride) gegeben.

Es giebt, musste ich mir ferner denken, eine Möglichkeit, experimentell den Beweis zu erbringen, ob diese Auffassung wirklich berechtigt sei oder nicht, und zwar in derselben Weise, wie Williamson über die Richtigkeit seiner Aethertheorie entschied: nämlich durch Anwendung der Schwefelverbindungen verschiedener Alkoholradicale.

Wenn also z. B. in zweiter Linie 2 Mol. Methylsulfid ($Me = CH_3$) statt Aethylsulfid zugeführt werden, würden folgende Gleichungen gelten:

1) $$Pt\,Cl_2 + 2\,SAe_2 = Pt{}^{SAe_2\,.\,SAe_2\,.\,Cl}_{Cl}.$$

2) $$Pt{}^{SAe_2\,.\,SAe_2\,.\,Cl}_{Cl} + 2\,SMe_2 = Pt{}^{SAe_2\,.\,SAe_2\,.\,Cl}_{SMe_2\,.\,SMe_2\,.\,Cl}.$$

3) $$Pt{}^{SAe_2\,.\,SAe_2\,.\,Cl}_{SMe_2\,.\,SMe_2\,.\,Cl} - (SAe_2 + SMe_2) = Pt{}^{SAe_2\,.\,Cl}_{SMe_2\,.\,Cl}.$$

Es muss jedenfalls ganz natürlich scheinen, dass, was einmal am Platin gebunden ist, mit besonderer Stärke daran festgehalten bleibt. Die Absonderung von Alkylsulfid wird gewiss den an ein anderes Schwefelatom gebundenen Theil treffen. Der vierwerthige Schwefel hat nur in geringem Grade das für den sonst so nahe verwandten Kohlenstoff so eigenthümliche Vermögen, sich mit sich selbst zu paaren. Dass andererseits von Anfang an die eine Platosumvalenz beziehungsweise schwieriger der vormaligen Bindung an Chlor entrückt wird, so dass sich ein Semidisulfin statt des einfachen Sulfins bildet, steht in keiner Weise vereinzelt da. Beim Quecksilber z. B., von welchem wir, was sonst sehr ungewöhnlich ist, keine Diammine kennen und also noch weniger die Disulfine zu erwarten haben, scheint sogar das Semisulfin, $Hg{}^{SAe_2\,.\,Cl}_{Cl}$, das allein darstellbare zu sein. Es möchte kaum zu bezweifeln sein, dass auch die Angriffspunkte der zweiwerthigen Metalle eine, wie man sich ausdrücken kann, auf Polarität beruhende Verschiedenheit zeigen können.

Das Resultat wäre also bei den gegebenen Voraus-

setzungen im fraglichen Falle ein Platosäthylmethylsulfinchlorid.

In derselben Weise sollte mit Propylsulfid, in zweiter Linie angewandt, das entsprechende Platosäthylpropylsulfinchlorid entstehen.

Ich habe beide Versuche ausgeführt und unter ganz ähnlichen Umständen (vollständige Lösung u. s. w.) Produkte erhalten, die ohne Zweifel das sind, was sie nach den oben erwähnten Voraussetzungen sein sollen. Dass in den erhaltenen Verbindungen, wie in dem als dickes Oel auftretenden Aethylpropylsulfinchloride, nichts als Gemische vorliegen sollten, dazu ist gar kein Grund vorhanden.

Im Zusammenhang hiermit mag bemerkt werden, dass bei Anwendung von Amylsulfid eine ganz andere Reaction eintritt, indem, unter durchgreifender Veränderung des Ganzen, statt des zu erwartenden Sulfins fast ausschliesslich ein Derivat des Schwefelwasserstoffs, nämlich das gelbe, völlig unlösliche Platoschwefelamyl, $Pt\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SC_5H_{11}\end{matrix}$, das mit den jetzt in Rede stehenden Körpern gar nichts zu thun hat, gebildet wird.

Diese ihrerseits ganz eigenthümliche Reaction kann nur unter gleichzeitigem Freiwerden von Aethylsulfid und Amylchlorid vor sich gehen, wie aus folgender Gleichung erhellt ($A = C_5H_{11}$):

$$Pt\begin{matrix}\overset{IV}{S}Ae_2.\overset{IV}{S}Ae_2.Cl\\Cl\end{matrix} + 2A\overset{II}{S}A = Pt\begin{matrix}\overset{II}{S}A\\SA\end{matrix} + 2ACl + 2\overset{II}{S}Ae_2.$$

Bemerkenswerth ist hierbei jedenfalls, dass das eine Amyl des Sulfides in derselben Weise losgelöst wird, wie sonst der Wasserstoff im Merkaptane oder im Schwefelwasserstoffe selbst. Andererseits liegt der an und für sich nicht uninteressante Fall vor, dass der zweiwerthige Schwefel den an dem Metalle gebundenen vierwerthigen Schwefel unmittelbar austreibt.

Hieraus folgt, dass nicht alle Alkoholradikale gleich dankbares Material für Arbeiten in der fraglichen Richtung abgeben. Vielleicht ist mit dem Amyl die Grenze erreicht

worden. Das Butyl scheint noch fast ebenso, wie Aethyl und Propyl, geeignet zu sein, Sulfine zu bilden. Sehr merklich ist aber, dass die Tendenz zu der für das Amyl so vorzüglich bezeichnenden Reaction ebenfalls, wenn auch nicht in demselben Grade oder in derselben Weise, bei dem einfachst zusammengesetzten oder dem Methylradikale hervortritt. So wirkt z. B. Methylsulfid auf trockenes Platinchlorür zum grossen Theil so ein, dass, augenscheinlich nach der Formel: $PtCl_2 + 2 MeSMe = Pt^{SMe}_{SMe} + 2 MeCl$, unter zischender Gasentbindung ein unlöslicher gelber Körper entsteht, was das früher (S. 190) in Bezug auf das Methyl angeführte näher erklärt.

Mittlerweile geht aus dem oben angeführten hinreichend hervor, dass sich hiermit eine grosse Menge von Körpern zum näheren Studium darbieten, indem nicht nur das Aethylradikal ganz oder theilweise gegen andere Alkoholradikale ausgetauscht, sondern auch die für das Ganze grundlegende Stellung des Platins von anderen Metallen übernommen werden kann. Durch grössere Beständigkeit werden sich wohl doch nur wenige auszeichnen. So hatte ich die Hoffnung gehegt, in dieser Weise eine bequeme Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Goldes zu gewinnen. Die hübschen, farblosen Goldsulfinchloride haben sich aber gar zu unbeständig gezeigt, um zu diesem Zwecke dienen zu zu können. Am meisten wäre allerdings von den übrigen Gliedern der Platingruppe zu erwarten. Von ganz besonderem Interesse wäre es ohne Frage das Rhodiummetall, als in Bezug auf die Stickstoffbasen dem Kobalt entsprechend, in fraglicher Hinsicht etwas näher zu studiren.

Durch einen ganz vorläufigen Versuch, wozu ich durch Güte Prof. Jörgensen's das Material erhielt, habe ich mich wenigstens überzeugt, dass sich wirklich die Aehnlichkeit mit Platin auch hierin bewährt, wenn auch, wie es zu erwarten war, die Bildung des Sulfines schwieriger verläuft. Die Farbe des Chlorides ist gelblich roth. Von Kobalt selbst ein Aethylsulfin darzustellen ist mir bis jetzt unmöglich gewesen. Das Rhodium muss also zum Vergleich mit

den Stickstoffbasen dieser Gruppe an dessen Stelle fungiren.[1]) Zur Erreichung des nächsten Zweckes meiner Versuche, d. h. eines neuen Beispieles der zahlreichen Körper, deren Bildung darauf beruht, dass ein Element von einer niederen Sättigungsstufe zu der nächst höheren übergeht, wären doch schon die Platinverbindungen an und für sich hinreichend.

Eine besonders interessante Körperklasse werden ferner die gemischten Stickstoff- und Schwefelbasen, welche zugleich Ammine und Sulfine sind, abgeben. Vielleicht wird sich bei ihrer genaueren Untersuchung auch eine Gelegenheit bieten, die beiden Angriffspunkte des Platosums in Bezug auf ihre Stellung zu einander genauer, als es früher möglich war, zu studiren. Dass die beiden des Platinicums ganz anders als diese wirken, ist uns schon lange hinreichend bekannt. Dass solche Körper existiren, ist übrigens meinerseits mehr als eine blosse Annahme. Mit den Darstellungsmethoden solcher glaube ich nach verschiedenen Versuchen schon völlig im Klaren zu sein.

Schliesslich braucht kaum bemerkt zu werden, dass sich zuletzt der Schwefel auch durch andere Elemente der Schwefelgruppe ganz oder theilweise ersetzen lassen muss. Darauf hinzielende Versuche habe ich bis jetzt nur vorbereitet.

In jedem Falle wird aus dem Mitgetheilten hervorgehen, dass hiermit ein neuer kräftiger Beweis für die Vierwerthigkeit des Schwefels gewonnen worden ist.

Lund, den 18. Januar 1883.

[1]) Sehr wahrscheinlich ist auch, dass nur beim Rhodium nähere Uebereinstimmung mit den besser bekannten Stickstoffbasen mit 10 und 12 NH_3 zu erwarten sei, während Kobalt wegen der schwächeren Bindung vielleicht weder Tri- noch Disulfine giebt und also bei 4 oder 6 SAe_2 stehen bleiben möchte.

Beiträge zur Kenntniss der Aethylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoësäuren;

von

Dr. Edmund Wagner.

Aus den von A. Weddige über die Aethylenäther der Nitrophenole angestellten Untersuchungen[1]) ergiebt sich, dass durch Einwirkung von Aethylenbromid auf die Natriumsalze der Mononitrophenole, je nach der Menge des angewendeten Salzes, zwei verschiedene Körper entstehen; einmal die bereits ausführlich beschriebenen bromhaltigen Verbindungen, Abkömmlinge des Glycolbromhydrins, von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases}$, sodann die ätherartigen Verbindungen: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$. Ich habe es nun unternommen, die nur flüchtig beschriebenen und Aethylendinitrophenyläther genannten Verbindungen der zweiten Art eingehender zu studiren, mit besonderer Berücksichtigung der aus diesen Nitroverbindungen entstehenden Basen, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$, da es nicht ausgeschlossen war, dass die letzteren interessante condensirte Produkte liefern konnten.

Im Laufe der Untersuchung hat sich nun ergeben, dass die von mir studirten Körper keine sog. Anhydroprodukte zu bilden vermögen; dagegen ist eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt worden, deren Beschreibung den Inhalt der vorliegenden Abhandlung bildet. Hierher gehören die bereits angedeuteten, mit stark basischen Eigenschaften begabten Aethylendiamidophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$; ferner eine, ebenfalls in den Bereich meiner Untersuchung gezogene Reihe isomerer Aether, von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ [2]), welche aus den Bromäthylen-

[1]) Weddige, dies. Journ. [2] 21, 127 u. [2] 24, 246 u. 254.
[2]) Weddige, dies. Journ. [2] 24, 256.

nitrophenyläthern, $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, und den Kaliumsalzen des Salicylsäureäthers und Paraoxybenzoësäureäthers nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

I. Aethylendiamidophenyläther und Salze derselben.

a) Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$.

Als Ausgangspunkt zu den folgenden Versuchen haben mir, wie bereits erwähnt, die Aethylendinitrophenyläther gedient, welche durch Erhitzen von 2 Mol. Nitrophenolnatrium und 1 Mol. Aethylenbromid im geschlossenen Rohre auf 140° gewonnen werden. Als Nebenprodukt tritt in geringer Menge leicht löslicher Bromäthylennitrophenyläther auf. Dieselben Körper entstehen auch beim Kochen gleicher Moleküle genannter Reagentien in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Sie bleiben nach beendeter Reaction, als in Alkohol schwer lösliche Substanzen, beim Filtriren des Produkts, neben dem ausgeschiedenen Bromnatrium krystallinisch zurück.[1])

Die in Alkohol unlösliche Masse wird fein zerrieben und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis alles Bromnatrium entfernt ist, und dann durch Auskochen der zurückbleibenden Substanz mit 90 % Alkohol noch geringe Mengen anhängenden Bromäthers weggenommen. Nach dem Trocknen zwischen Papier bleibt eine weisse pulverige Masse zurück, die fast rein ist und direct durch Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung verwandelt werden kann. — Von den Aethylendinitrophenyläthern entsteht die Metaverbindung am schnellsten, während die Orthoverbindung die längste Zeit zu ihrer Bildung beansprucht. Die von mir untersuchten Aethylendinitrophenyläther sind schwer löslich in Benzol,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 246.

fast unlöslich in kaltem Alkohol, und bilden kleine, gelblichweisse dicke Prismen.

Der Aethylendiorthonitrophenyläther schmilzt bei 163°.
Der Aethylendimetanitrophenyläther „ „ 139°.
Der Aethylendiparanitrophenyläther „ „ 143°.

Aethylendiorthoamidophenyläther,

$$C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Der gereinigte, fein gepulverte Aethylendiorthonitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, wird in einem geräumigen Kolben mit etwa der doppelten Menge Zinn und so viel concentrirter Salzsäure gemengt, dass ein Brei entsteht. In der Kälte ist nur eine schwache Einwirkung bemerkbar, beim Erwärmen über freiem Feuer beginnt eine lebhafte, sehr bald wieder schwächer werdende Reaction, die dann durch vorsichtiges Erhitzen und fortwährendes Umschütteln zu unterstützen ist. 50 Grm. Nitroverbindung waren gewöhnlich in 40—60 Minuten völlig gelöst. Das gebildete Zinndoppelsalz scheidet sich beim Erkalten in grossen, harnstoffähnlichen, farblosen Krystallen aus. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber leicht in heissem, etwas salzsäurehaltigem Wasser auf. Von dieser Lösung wird der grösste Theil der Salzsäure über freiem Feuer abgeraucht, darauf mit warmem Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Schwefelzinn muss sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen werden, da es hartnäckig einen Theil der salzsauren Base zurückhält. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte, farblose, saure Flüssigkeit enthält den salzsauren Aethylendiorthoamidophenyläther gelöst und ist sehr rasch zu concentriren, da sonst beträchtlich viel von dem Produkt durch Oxydation verloren geht. Aus der eingeengten, stets dunkel gefärbten, stark sauren Lösung krystallisiren beim Erkalten lange, graue, büschelförmig gruppirte platte Nadeln des salzsauren Salzes aus. Die Flüssigkeit wird zur Neutralisation freier Salzsäure

noch warm mit concentrirter Natronlauge versetzt, und darauf die Base durch kohlensaures Natron gefällt. Der flockige, farblose Niederschlag färbt sich schnell fleischfarben oder bräunlich; er wird nach dem Erkalten auf einem Saugfilter gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Zwischen einer dicken Lage Fliesspapier oder auf Gypsplatten kann derselbe leicht getrocknet werden. Aus dem trocknen, pulverigen, lockeren Rohprodukte erhält man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol die Base leicht rein. In der dunkelbraunen Mutterlauge befindet sich nur noch wenig Base gelöst.

Der Aethylendiorthoamidophenyläther krystallisirt aus heissem Alkohol und aus heissem Wasser in weissen, in der Regel etwas röthlich oder bräunlich gefärbten, rhombischen Täfelchen oder Blättchen, von lebhaftem Glasglanz, welche sich fettig anfühlen und bei 128° schmelzen. Die Base ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol; sie ist zweisäurig und löst sich leicht in Säuren unter Bildung gut krystallisirender Salze. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit blauschwarzer Farbe auf, welche beim Erwärmen in schmutzig-violett übergeht. Eisenchlorid bewirkt eine sepiabraune Färbung, während dichromsaures Kali und einige Tropfen conc. Salzsäure eine tief braunrothe Farbe hervorrufen. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers gab folgende Zahlen:

0,2825 Grm. Subst. gaben 0,710 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	68,53
H_{16}	16	6,55	6,62
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Salzsaurer Aethylendiorthoamidophenyläther,

$$C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NH_2 . HCl \\ OC_6H_4NH_2 . HCl \end{cases} + 2 H_2O.$$

Derselbe wird rein gewonnen durch Auflösen der Base in warmer verdünnter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt

er daraus in silbergrauen glänzenden, büschelförmig vereinigten, flachen Nadeln, die, wenn sie nicht schnell von der Mutterlauge befreit, durch den Sauerstoff der Luft dunkel und unansehnlich werden. Ueber Kalk verlor das zwischen Papier getrocknete Salz nichts an Gewicht. In der wässerigen Lösung dieses Salzes brachte Platinchlorid einen goldgelben Niederschlag glänzender Krystallflitter hervor, der bald schmutzig wurde und durch siedendes Wasser eine krapprothe Farbe und flockige Beschaffenheit annahm.

0,6425 Grm. salzsaures Salz verloren bei 80° 100° = 0,0653 Grm. an Gewicht, entsprechend 10,16 % H_2O. Zur Chlorbestimmung wurde das wasserhaltige salzsaure Salz durch Kochen mit Ammoniak zerlegt, die Flüssigkeit von der Base abfiltrirt und aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Chlor als AgCl gefällt.

0,3852 Grm. Salz gaben auf diese Weise 0,3123 Grm. AgCl = 20,06 % Cl.

	Berechnet für $C_2H_4(OC_6H_4NH_2.HCl)_2 + 2H_2O$.	Gefunden.
$2H_2O$	10,10	10,16
Cl_2	20,11	20,06

Zwischen 110° und 150° sublimirt etwas der Verbindung unter Ausgabe von Salzsäure in farblosen, wolligen Nädelchen, der grösste Theil der Substanz wird dabei total zerstört. Die übrigen Salze des Aethylendiorthoamidophenyläthers werden sämmtlich durch Auflösen der Base in den betreffenden erwärmten Säuren gewonnen; aus den dunkel gefärbten Lösungen krystallisiren die Salze beim Erkalten aus.

Das essigsaure Salz ist so leicht löslich in Wasser, dass es aus der höchst concentrirten Lösung erst nach dem Ueberschichten mit absolutem Alkohol in braunen, dicken Täfelchen erhalten werden kann. Das salpetersaure Salz krystallisirt in farblosen, breiten, glänzenden Blättern, die nach kurzer Zeit tief dunkelgrau werden. In kaltem Wasser ist es schwerer löslich, als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das schwefelsaure Salz, von allen Salzen am schwersten in Wasser löslich, scheidet sich aus der noch heissen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die ebenfalls rasch nachdunkeln. Das oxalsaure Salz bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, von schwachem Atlasglanz,

die sich schnell röthen, an der Luft zerfallen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Diacetyläthylendiorthoamidophenyläther, $C_{14}H_{14}O_2N_2(C_2H_3O)_2$.

Die Einwirkung wasserfreier Essigsäure auf den Aethylendiorthoamidophenyläther wurde untersucht, da die voraussichtlich entstehende Monoacetylverbindung:

$$C_{14}H_{15}O_2N_2(C_2H_3O)$$

möglicherweise durch trockene Destillation unter Wasserabspaltung in die Verbindung $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH\\OC_6H_4N\end{matrix}\right\}C_2H_3$ übergehen konnte. — Zur Darstellung der Monoacetylverbindung erhitzte ich daher gleiche Moleküle Aethylendiorthoamidophenyläther und Eisessig mehrere Stunden im Oelbade auf 170°; der grösste Theil der Orthobase hatte sich der Einwirkung der Essigsäure entzogen und konnte durch kochenden Alkohol entfernt werden; es blieb eine geringe Menge einer harten grauen Substanz, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war und nur etwas von heissem Cumol gelöst wurde. Aus diesem scheidet sich die Substanz in grauen verfilzten, mikroskopischen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 226° liegt. Derselbe Körper entsteht in reichlicher Menge, ohne Nebenprodukte, durch Erhitzen gleicher Theile der Orthobase mit Eisessig bei 160° innerhalb weniger Stunden. Durch siedenden Alkohol wird aus dem Rohprodukt unveränderte Base und der grösste Theil des überschüssigen Eisessigs weggenommen, und die letzten Spuren der Essigsäure durch Waschen mit verdünnter Sodalösung entfernt. Von heissem Anilin wird die gereinigte Substanz leicht gelöst und beim Erkalten wieder in den oben erwähnten, zarten, bei 226° schmelzenden Nädelchen abgeschieden. Die durch die Analyse gewonnenen Zahlen stimmen nicht auf die Mono-, sondern auf die Diacetylverbindung des Aethylendiorthoamidophenyläthers:

I. 0,2265 Grm. Subst. (aus Cumol) gaben 0,5487 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

II. 0,2347 Grm. Subst. (aus Anilin) gaben 0,5685 Grm. CO_2 und 0,136 Grm. H_2O.

Berechnet						Gefunden.	
für Mono-			Diacetylverbindungen.				
C_{16}	192	67,13	C_{18}	216	65,86	66,06	66,04
H_{18}	18	6,29	H_{20}	20	6,09	6,31	6,43
N_2	28	9,79	N_2	28	8,53	—	—
O_3	48	16,79	O_4	64	19,52	—	—
	286	100,00		328	100,00		

Da unter den eben beschriebenen Verhältnissen stets nur der Diacetyläthylendiorthoamidophenyläther erhalten werden konnte, so wurde versucht, die Monoacetylverbindung aus der Base und Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Der Process musste dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} OC_6H_4NH_2 \\ OC_6H_4NH_2 \end{array} \right. + \left. \begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array} \right\} O = C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} OC_6H_4NH(C_2H_3O) \\ OC_6H_4NH_2 \end{array} \right. + CH_3COOH.$$

1 Mol. Essigsäureanhydrid wurde daher zu 1 Mol. fein zerriebener Orthobase tropfenweise unter fortwährendem Verreiben der Substanzen hinzugefügt. Jeder Tropfen bewirkte ein Zischen und eine lebhafte Erwärmung, wobei der stechende Geruch des Eisessigs auftrat. Nach beendigter Reaction erwärmte ich die Masse unter beständigem Rühren bis zur beginnenden Erweichung. Aus der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden, graubraunen harten Masse zog siedender Alkohol viel unveränderte Base aus, das ungelöst Zurückbleibende hatte den Schmelzpunkt 226° und sonst alle Eigenschaften der im Vorigen erwähnten Diacetylverbindung. Die Analyse der aus Anilin umkrystallisirten Substanz gab Zahlen, die der Diacetylverbindung entsprachen:

0,2345 Grm. Subst. lieferten 0,5643 Grm. CO_2 und 0,1355 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2(C_2H_3O)_2$.			Gefunden.
C_{18}	216	65,86	65,63
H_{20}	20	6,09	6,39
N_2	28	19,52	—
O_4	64	8,53	—
	328	100,00	

Acetylchlorid wirkte kaum auf die Base ein. Die auf verschiedene Weise erhaltene Diacetylverbindung wurde der trocknen Destillation unterworfen; es ging bei hoher, über 320° liegender und sehr rasch steigender Temperatur ein dunkelgelbes Oel über, das in der Vorlage zum Theil krystallinisch erstarrte, während in der Retorte eine blasige, stark nach Ammoniak riechende Kohle zurückblieb. Das Destillat hatte einen lange anhaftenden, widerlichen, brenzlichen Geruch und schwach basische Eigenschaften. Der feste Theil des Destillates wurde vom Oel abfiltrirt, zwischen Gypsplatten und Fliesspapier abgepresst und dann mit kochendem Alkohol behandelt. In demselben löste sich fast alles bis auf eine geringe Menge bei 226° schmelzender Diacetylverbindung; aus der braunen alkoholischen Lösung krystallisirten braune, glänzende Täfelchen, von stark basischen Eigenschaften, die durch den Schmelzpunkt 128° und durch eine Analyse als die Base $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$ erkannt wurden. — Das brenzlich riechende, leicht bewegliche Oel lieferte bei der Destillation Wasser, Essigsäure und von 320° an, bei fortwährendem Steigen des Quecksilberfadens ein penetrant riechendes, gelbbraunes Oel, aus welchem, da es zu hoch siedete und sich weiter zu zersetzen schien, keine reine Verbindung erhalten werden konnte.

Da die Versuche, aus der Acetylverbindung des Aethylendiorthoamidophenyläthers ein sog. Anhydroprodukt darzustellen, durchaus fehlschlugen, so wurde zur Gewinnung eines solchen die Einwirkung von Bittermandelöl auf die Base und deren salzsaures Salz untersucht. Die Versuche ergaben jedoch nur negative Resultate, weil die Base kaum von Benzaldehyd angegriffen wurde.

Aethylendiparaamidophenyläther,

$$C_{14}H_{16}N_2O_6 = C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{matrix}\right. .$$

Derselbe wird erhalten durch Reduction des Aethylendiparanitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Abschei-

dung der Base aus dem chlorwasserstoffsauren Salze durch kohlensaures Natron. Die Base wird, nach dem Trocknen zwischen Papier, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen. Sie stellt ein lockeres Haufwerk farbloser, wenig glänzender, bei 168°—172° schmelzender Nädelchen dar, die sich an der Luft bald braun oder röthlich färben. Bisweilen schiesst die Substanz aus der alkoholischen Lösung in zolllangen, dünnen und stark lichtbrechenden Prismen an. Aus heissem Wasser, welches die Base etwas löst, kann sie in schneeweissen, an der Luft rasch dunkelnden, zarten Kryställchen erhalten werden. In heissem Benzol ist die Verbindung leicht löslich, schwer dagegen in Aether und Chloroform und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt die geringsten Spuren dieser Base schön kirschroth, chromsaures Kali und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure erzeugen eine prächtig blauviolette Färbung, die durch mehr Salzsäure in ein tiefes Blau verwandelt wird. Dieselben Farbenreactionen bewirkt eine Lösung von rothem Blutlaugensalz in verdünnter Salzsäure. Chlorkalklösung giebt mit der Base mehr blaue und trübere Farben. In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz mit indigblauer, auch in der Wärme beständiger Farbe löslich. Braunstein und verdünnte Schwefelsäure oxydiren die Base schon in der Kälte, wobei ein deutlicher Geruch nach Chinon auftritt; beim Erwärmen erfolgt starkes Schäumen, während mit den Wasserdämpfen nur Chinon übergeht, welches sich im Hals der Retorte in schönen gelben Nadeln ansetzt. Die zurückbleibenden Produkte konnten nicht von einander getrennt werden; es waren meist braune amorphe, unbeständige Körper.

Bei der Verbrennung der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten und bei 169°—172° schmelzenden Base gaben 0,386 Grm. derselben 0,969 Grm. CO_2 und 0,2305 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	68,43
H_{16}	16	6,55	6,61
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Salze des Aethylendiparaamidophenyläthers.

Der Aethylendiparaamidophenyläther löst sich leicht in kalten concentrirten Säuren, in verdünnten dagegen erst beim Erwärmen. Die Salze krystallisiren gut, sind an sich farblos und werden an der Luft, besonders beim Verweilen in der Mutterlauge schnell braun oder grau.

Salzsaurer Aethylendiparaamidophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4NH_2.HCl\end{cases}.$$

Derselbe enthält kein Krystallwasser und krystallisirt in langen farblosen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten, dünnen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid röthlich violett und durch dichromsaures Kali und concentrirte Salzsäure schön blauviolett gefärbt, welche Färbung jedoch bald in Kirschroth übergeht. Bei 150° erfährt das Salz eine Zersetzung unter Ausgabe von Salzsäure. Dichromsaures Kali färbt das trockne Salz braunroth, einige Tropfen concentrirter Salzsäure erzeugen augenblicklich eine intensive Purpurfarbe, die nach und nach durch alle Nüancen des Roth und Violett in ein prächtiges, gesättigtes Blau verwandelt wird.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und stellt ein Aggregat röthlichbrauner, unansehnlicher Nädelchen dar. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in kurzen, schnell zerfallenden, farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser sind, an der Luft braun werden und die letzten Spuren der sauren Mutterlauge hartnäckig festhalten. Mit Oxydationsmitteln giebt es noch schönere violette Farben als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das oxalsaure Salz, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bildet farblose, warzenförmign Krystallaggregate. — Das essigsaure Salz ist so leicht löslich, dass es kaum krystallisirt erhalten werden kann. Es stellt bräunliche, zerfliessliche Nädelchen dar.

Die prachtvollen, den Salzen des Aethylendiparaamidophenyläthers eigenthümlichen Farbreactionen forderten zu

einem genaueren Studium der Natur dieser Farbenwandlungen auf. Es gelang jedoch nicht, irgend eins der gefärbten Produkte zu isoliren; die Oxydation liess sich, trotz vieler Versuche, nicht aufhalten, sie ging rasch weiter, begleitet von einer Zerstörung des Farbstoffes, bis zur massenhaften Bildung von Chinon und rother amorpher, nicht färbender Körper von wechselnder Zusammensetzung.

Aethylendimetaamidophenyläther.

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Derselbe bildet sich ebenfalls durch Reduction des sehr fein gepulverten Aethylendimetadinitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure. In der Lösung des salzsauren Salzes wird die Base durch Ammoniak abgeschieden und kann der weisse Niederschlag, nach dem Trocknen, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen werden.

0,239 Grm. Subst. gaben 0,605 Grm. CO_2 und 0,147 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	69,03
H_{16}	16	6,55	6,82
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Die Base krystallisirt in röthlichen, kurzen, rasch zerfallenden Prismen, welche bei 135° schmelzen. Sie ist etwas löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und unlöslich in kaltem Wasser. Mit conc. Schwefelsäure färbt sie sich braun, Eisenchlorid, ebenso chromsaures Kali und Salzsäure erzeugen braunschwarze Färbungen.

Der Aethylendimetaamidophenyläther ist in erwärmten Säuren leicht löslich unter Bildung beständiger, gut krystallisirender Salze.

Sein salzsaures Salz krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, leicht löslichen Nädelchen, die durch Chromsäure gebräunt werden. Das schwefelsaure Salz bildet lange, meist

etwas bräunliche Prismen, während das salpetersaure Salz farblose, schnell roth werdende, seideglänzende, schwer lösliche Blättchen darstellt. Das oxalsaure Salz besteht aus bräunlichen, harten, kugelförmigen Krystallgruppen.

Durch Behandeln des Aethylendimetaamidophenyläthers mit salpetersaurem Diazobenzol konnte ein dem Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) analog zusammengesetzter Körper, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_3(C_6H_5N_2)NH_2\end{matrix}\right.$, entstehen. Zu einer verdünnten wässerigen Lösung von reinem salpetersauren Diazobenzol wurde daher nach und nach eine etwas concentrirtere Lösung des salpetersauren Aethylendimetaamidophenyläthers gesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, dann roth, wurde trübe und nach mehreren Stunden war eine rothe, amorphe Substanz in geringer Menge abgeschieden. Nach dem Trocknen stellte dieselbe eine dunkelrothe spröde, grün metallisch glänzende Masse dar. Die rothe Mutterlauge enthielt nur etwas unveränderte Metabase und Phenol. Der amorphe rothe Körper war in siedendem Wasser bis auf eine geringe Menge braunen Harzes löslich. Die heisse granatrothe Lösung färbte die Haut dunkelgelb und ungebeizte Seide schön orangegelb, welche Färbung mit der durch Witt's Chrysoïdin erzeugten die grösste Aehnlichkeit zeigte. Aus der heissen wässerigen Lösung der färbenden Verbindung fällte kohlensaures Natron einen schmutzig gelben, flockigen Niederschlag, der von viel siedendem Wasser gelöst wurde. Aus dem noch heissen gelben Filtrat erfolgte die Ausscheidung gelblicher Krystallflittern, die nach dem Umkrystallisiren ihre gelbe Farbe behielten und bei 133°—136° schmolzen. Die so gewonnene Verbindung war eine starke Base, die daraus dargestellten Salze waren granatroth und von demselben Habitus wie die des Aethylendimetaamidophenyläthers.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$$

entsprechen:

I. 0,1785 Grm. Substanz lieferten 0,4495 Grm. CO_2 und 0,110 Grm. H_2O.

II. 0,211 Grm. Subst. gaben 21,6 Ccm. N bei 755 Mm. Bar. und 21° = 11,57 % N.

III. 0,197 Grm. Subst. gaben 20 Ccm. N bei 752 Mm. Bar. und 20° = 11,49 % N.

Berechnet

für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_3(C_6H_5N_2)NH_2\end{cases}$,			für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$		
C_{20}	240	68,96	C_{14}	168	68,85
H_{20}	20	5,74	H_{16}	16	6,55
O_2	32	9,21	O_2	32	13,13
N_4	56	16,09	N_2	28	11,47
	348	100,00		244	100,00

Gefunden.

I.	II.
68,68	—
6,82	—
—	—
11,57	11,49

Die Resultate dieser Analysen beweisen, dass die vermeintliche Azobase nichts weiter war, als der durch Spuren eines gelben Farbstoffes verunreinigte Aethylendimetaamidophenyläther.

II. Aethylenphenolparaoxybenzoësäure, Aethylennitrophenoloxybenzoësäuren, deren Aether und Salze.

Bringt man Bromäthylenorthonitrophenyläther oder Bromäthylenparanitrophenyläther[1]) mit den Kaliumsalzen des Salicylsäure- oder des Paraoxybenzoësäureäthers in Wechselwirkung, so können nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr$$

vier isomere Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ entstehen, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

I.

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\ (\text{ortho})\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\ (\text{ortho})\end{cases}.$$

II.

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\ (\text{para})\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\ (\text{ortho})\end{cases}.$$

---

[1]) A. Weddige, dies. Journ. [2] 24, 246 u. 254.

III. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2 \text{ (ortho)} \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \text{ (para)}\end{cases}$. IV. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2 \text{ (para)} \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \text{ (para)}\end{cases}$.

Diese Verbindungen können natürlich auch als Abkömmlinge der Salicylsäure resp. Paraoxybenzoësäure aufgefasst werden: $C_6H_4\begin{cases}O(C_2H_4OC_6H_4NO_2) \\ CO_2C_2H_5\end{cases}$, aus welcher Formel die Namen Aethylennitrophenolsalicylsäureäther resp. -Paraoxybenzoësäureäther abgeleitet worden sind.

Im Folgenden sind nun die sämmtlichen isomeren Aether, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$, die zugehörenden Säuren und einige Salze beschrieben; als Anhang dazu eine Säure von der Zusammensetzung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5 \\ OC_6H_4COOH\end{cases}$, die aus Bromäthylenphenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5 \\ Br\end{cases}$, und Kaliumparaoxybenzoësäureäther entsteht.

a) Derivate der Salicylsäure.

Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther,

$$C_6H_4\begin{cases}O(C_2H_4OC_6H_4NO_2) \\ CO_2C_2H_5\end{cases} \text{ oder } C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Zur Darstellung dieses Aethers wurden äquivalente Mengen von Bromäthylenorthonitrophenyläther und Kaliumsalicylsäureäther mit der nöthigen Menge absoluten Alkohols mehrere Tage am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die gelbe, vom ausgeschiedenen Bromkalium abgegossene, stark nach Salicylsäureäther riechende, alkoholische Flüssigkeit wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch Alkohol wegging, und alsdann das Zurückbleibende durch Destillation mit Wasserdämpfen vollständig von dem theilweise regenerirten Salicylsäureäther befreit. Das so erhaltene, gelbbraune, zähe Oel nahm in der Kälte salbenartige Beschaffenheit an; es bestand vorwiegend aus schmierigen Produkten

und enthielt nur wenig von dem Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$, welcher schwierig von den klebrigen Substanzen getrennt werden konnte.

Da auf diese Weise immer nur wenig Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstand, so wurde zu dem, in absolutem Alkohol gelösten, reinen Aetzkali (Kali caustic. fus.) unter Abkühlen die berechnete Menge Salicylsäureäther hinzugefügt und das Ganze mit der äquivalenten Menge Bromäthylenorthonitrophenyläther in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 130° (höhere Temperatur ist zu vermeiden) bestand der Röhreninhalt aus einer bedeutenden Menge fester Substanz (Bromkalium und einer im Folgenden zu beschreibenden ätherartigen Verbindung) und einer klaren, braungelben Flüssigkeit, aus der sich beim Concentriren keine festen Körper absetzten. Nach dem Verdunsten des Alkohols und darauf folgender Destillation mit Wasserdämpfen blieb das oben erwähnte, bräunliche, nur eine geringe Menge Aether enthaltende Oel zurück. Es ist mir nicht gelungen, daraus den Aether vollkommen rein abzuscheiden. Durch mehrfaches Behandeln des Rohproduktes mit warmen verdünntem Alkohol lässt sich der Aether zwar von dem grössten Theile der schmierigen Produkte befreien, doch haften ihm die letzten Spuren dieser, in Alkohol nicht ganz unlöslichen Substanzen äusserst hartnäckig an. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol erreicht man eben so wenig seinen Zweck, da die Verunreinigungen mit in die genannten Lösungsmittel übergehen und beim Krystallisiren des Aethers wieder mit demselben abgeschieden werden.

Der möglichst gereinigte Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther ist ein lockeres Pulver gelblicher mikroskopischer Nädelchen, welches unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig ist. Die Verbindung schmilzt ungefähr bei 100°. Kochende wässerige Natronlauge führt einen Theil des Aethers in das Natronsalz der gleich zu beschreibenden Säure über, doch wird das meiste der Substanz dabei weiter zersetzt.

Zur Ueberführung des Aethers in die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4COOH \end{cases}$ erhitzte ich direct das rohe, mit Wasserdämpfen gereinigte Oel mehrere Tage mit der sechs- bis achtfachen Menge concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130°—140°. Diese Operation musste mit ein und derselben Menge Substanz mehrere Male wiederholt werden, da der rohe, wie auch der krystallisirte Aether von der Salzsäure nur langsam und unvollständig zerlegt werden. — Zwischen 150° und 160° wird die Verbindung von der Salzsäure total zerstört. Aus dem mit Salzsäure erhitzten schwärzlichen, stark nach Bromphenol riechenden Oel wird durch kochende Sodalösung die gebildete Säure aufgenommen und durch Salzsäure als rothbrauner, flockiger Niederschlag wieder ausgefällt. Die Ausbeute an Nitrosäure ist bei diesen Versuchen stets eine sehr geringe gewesen, hauptsächlich in Folge der Bildung von Nebenprodukten, besonders eines mit der Säure isomeren Körpers, auf den ich später zurückkommen werde.

Die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure

krystallisirt aus heissem Alkohol und aus heissem Wasser in kleinen gelblichen Nädelchen, bisweilen auch in zolllangen Nadeln. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser und Aether, und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Von Eisenchlorid wird die Säure nicht gefärbt; auf dem Platinblech verbrennt sie ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die schlecht krystallisirenden Salze dieser Säure sind farblos. Durch Umkrystallisiren lässt sich die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure nicht in den zur Analyse nöthigen Zustand der Reinheit bringen, der Schmelzpunkt der öfter aus Alkohol oder aus Wasser umkrystallisirten Verbindung lag bei 142°—148°. Ich habe daher davon abgesehen, hier die nicht übereinstimmenden Resultate der Analysen dieser Substanz mitzutheilen; es wird übrigens durch die gut stimmende Analyse der aus der Nitrosäure entstehenden Amido-

säure jeder Zweifel über die Zusammensetzung der ersteren beseitigt.

Salicyloäthylenorthonitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}O(C_6H_4OH.CO)\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Die geringe, etwa $^1/_9$ der berechneten Menge betragende Ausbeute an Nitrosäure liess vermuthen, dass noch ein zweiter Körper neben dem Aethylenorthonitrophenolortho-oxybenzoësäureäther entstanden sein musste, der auch bald im festen Theil des Röhreninhalts aufgefunden wurde. Nach der Entfernung des Bromkaliums durch kaltes Wasser bleibt eine weisse, krümlige Masse zurück, deren Menge etwa die Hälfte des angewandten Bromäthers beträgt. Die Analyse der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{15}H_{13}NO_6$ stimmen.

I. 0,2886 Grm. Subst. gaben 0,6315 Grm. CO_2 u. 0,1172 Grm. H_2O.
II. 0,424 „ „ „ 0,9225 „ „ „ 0,1665 „ „
III. 0,279 „ „ „ 0,606 „ „ „ 0,111 „ „
IV. 0,6575 „ „ „ 26,4 Ccm. N bei 761 Mm. Bar. u. 15°
= 4,71 % N.

	Berechnet.		Gefunden.		
C_{15}	180	59,40	59,66	59,34	59,23
H_{13}	13	4,28	4,51	4,36	4,41
N	14	4,62	4,71	—	—
O_6	96	31,68	—	—	—
	303	99,98			

Wie ersichtlich, hat das neben dem Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstehende Produkt dieselbe Zusammensetzung wie die Säure $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases} =$ $C_{15}H_{13}NO_6$, jedoch andere Eigenschaften.

Aus heissem Alkohol krystallisirt es in durchsichtigen, weingelben, unregelmässig begrenzten, bei 106° schmelzenden Blättchen von lebhaftem Glasglanz. In heissem Alkohol, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether. Kochende Natronlauge zersetzt sie in ein gelbes, flüssig bleibendes Oel und in Salicylsäure,

welche aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure abgeschieden und leicht durch ihre charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurde. Dieselbe Zerlegung in das eben erwähnte Oel und Salicylsäure findet beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren statt.

Beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung geht die Verbindung $C_{15}H_{13}NO_6$ leicht in Lösung; die beim Erkalten sich abscheidenden, in kohlensaurem Natron löslichen, weissen Nadeln geben sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Bromwasser und den Schmelzpunkt 156° leicht als Salicylsäure zu erkennen. Die saure, durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung wurde unter Abkühlen vorsichtig mit Natronlauge versetzt, die ausgeschiedene Base aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten desselben aus Benzol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Verbindung ist eine starke Base, bildet farblose, schnell braun werdende, schmale, bei 90° schmelzende Blättchen und hat alle die von A. Weddige angegebenen Eigenschaften des Oxyäthylenorthoamidophenyläthers $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH_2\\OH\end{matrix}\right.$.[1]) Die Identität mit dieser Substanz wurde auch durch eine Analyse bestätigt:

0,193 Grm. Subst. gaben 0,442 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NH_2\\OH\end{matrix}\right.$			Gefunden.
C_8	96	62,75	62,45
H_{11}	11	7,19	7,36
N	14	9,15	—
O_2	32	20,91	—
	153	100,00	

Die von einer Abspaltung von Salicylsäure begleitete Umwandlung jener bei 106° schmelzenden, neben dem Aether $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{matrix}\right.$ entstehenden Verbindung in die

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 252 u. 253.

Base $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OH\end{cases}$ und die leichte Zerlegung durch kochende wässerige Natronlauge gaben genügend Aufschluss über die Zusammensetzung jener Nitroverbindung. Dieselbe ist nach diesen Reactionen nichts anderes, als die Salicylsäureverbindung des Oxyäthylenorthonitrophenyläthers, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OH\end{cases}$, und kommt ihr demnach die Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\CO_2C_6H_4OH\end{cases}$ oder $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(CO.C_6H_4OH)\end{cases}$ zu. Die Bildung des eben gedachten Aethers wird erklärt durch das Verhalten des Kaliumsalicylsäureäthers gegen Wasser. Dieses wenig beständige Salz zersetzt sich mit heissem Wasser in Alkohol und salicylsaures Kali. Da nun bei meinen Versuchen das Wasser nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, so hat jedenfalls zwischen dem als secundäres Produkt auftretenden $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2K\end{cases}$ und dem $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases}$ eine Umsetzung unter Entstehung jenes Aethers: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ und Bromkalium stattgefunden.

Zu erwähnen ist noch, dass die alkoholische Lösung des Kaliumsalicylsäureäthers schon beim Aufbewahren in ziemlich gut verschlossenen Gefässen sehr bald nur noch salicylsaures Kali enthielt, welches oft in schönen Krystallen ausgeschieden war. — Das Kaliumsalz des Paraoxybenzoësäureäthers zeigt bei Weitem nicht jene Unbeständigkeit.

Um über die Zusammensetzung der Verbindung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ ausser allem Zweifel zu sein, wurde noch die Acetylverbindung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OCOC_6H_4O(C_2H_3O)\end{cases}$ dargestellt. Gleiche Moleküle von $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ und Essigsäureanhydrid wurden im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 130°—140° erhitzt. Der Röhreninhalt, eine dicke gelbliche Flüssigkeit, wurde nach dem Verdampfen der Essigsäure durch Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren

gebracht. Die Analyse des aus heissem Alkohol umkrystallisirten Produktes gab Zahlen, welche der Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O.COC_6H_4O(C_2H_3O)\end{cases}$ entsprechen:

I. 0,1995 Grm. Subst. gaben 0,434 Grm. CO_2 u. 0,082 Grm. H_2O.

II. 0,489 Grm. Subst. gaben 18,1 Ccm. N bei 758 Mm. Bar. und 20° = 4,21 % N.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	59,13	59,32
H_{15}	15	4,34	4,56
N	14	4,05	4,22
O_7	112	32,48	—
	345	100,00	

Diese Acetylverbindung bildet undeutlich begrenzte, gelblich weisse Kryställchen, die constant bei 80° schmelzen und durch kochende Natronlauge zersetzt werden.

Aethylenorthoamidophenolorthooxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die Säure: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$ geht beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure leicht in Lösung. Die Lösung des Zinndoppelsalzes wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die salzsaure Amidosäure in feinen grauen, leicht löslichen Nädelchen aus. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht durch Oxydation unter Bildung brauner amorpher Körper viel von der sehr zersetzlichen Amidoverbindung verloren. Durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron zu der wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung wird die freie Amidosäure in farblosen, schnell roth werdenden Flocken ausgeschieden, welche durch den geringsten Ueberschuss des Alkalis wieder in Lösung gehen. Die gefällte basische Verbindung wird durch Schütteln mit Aether der wässerigen Flüssigkeit entzogen und nach dem

Verdunsten des Aethers aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Amidosäure bildet dicke farblose, schnell dunkelnde, seidenglänzende Prismen, vom Schmelzp. 110°. Es stand mir nur eine sehr kleine Quantität dieser Substanz zur Verfügung, da einmal von der salzsauren Verbindung viel durch Oxydation zerstört wird und dann die Nitrosäure ein in grösserer Menge schwierig zu beschaffender Körper ist.

Salzsaure Aethylenorthoamidophenolorthooxybenzoësäure, $C_2H_4\left\{\begin{array}{l}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4CO_2H\end{array}\right.$.

Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, enthält kein Krystallwasser und krystallisirt nur aus der stark sauren Lösung in sehr kleinen farblosen, an der Luft grau werdenden, seidenglänzenden, bei 177° schmelzenden Nädelchen. In der wässerigen Lösung fällt Eisenchlorid einen krapprothen, in Wasser völlig unlöslichen Niederschlag, der von heissem Alkohol mit rothvioletter Farbe aufgenommen wird. Die Analyse der aus Salzsäure umkrystallisirten und über Kalk getrockneten salzsauren Amidosäure lieferte Zahlen, welche der obigen Formel entsprechen:

I. 0,1785 Grm. Subst. gaben 0,379 Grm. CO_2 u. 0,0887 Grm. H_2O.
II. 0,380 „ „ „ 0,8065 „ „ „ 0,1805 „ „
III. 0,2075 „ „ „ 0,1005 „ AgCl = 11,64 % Cl.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{15}	180	58,15	57,90	57,88
H_{16}	16	5,16	5,50	5,27
N	14	4,52	—	—
O_4	64	20,70	—	—
Cl	35,5	11,47	11,64	—
	309,5	100,00		

Diese Analyse der Amidosäure dient gleichzeitig als Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung der Nitrosäure, $C_2H_4\left\{\begin{array}{l}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{array}\right.$, die durch die Analyse nur ungenügend festgestellt werden konnte.

Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure-äther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Derselbe wird gewonnen durch Kochen von Bromäthylenparanitrophenyläther[1]) mit Kaliumsalicylsäureäther in alkoholischer Lösung. Nach den bei der isomeren Orthoverbindung gemachten Erfahrungen war vorauszusehen, dass die Ausbeute an Aether jedenfalls stark beeinträchtigt werde durch Bildung eines der Nitrosäure isomeren Produktes. Aus der vom Bromkalium heiss abgegossenen gelben, alkoholischen Lösung erfolgte sehr rasch die Ausscheidung farbloser, feiner Kryställchen; die davon abfiltrirte Mutterlauge gab bei der Concentration gelbliche, dicke Krystalle, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen reine, büschelförmig vereinigte, lange, fahlgelbe, dicke Nadeln darstellen, die bei 81° schmelzen. Die zuerst ausgeschiedene, vorwiegend gebildete schwer lösliche Substanz schmilzt bei 131°.

Die Analyse der bei 81° schmelzenden Verbindung lieferte Zahlen, welche der oben gegebenen Formel des Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäureäthers entsprechen:

0,2284 Grm. Subst., Schmelzp. 81°, lieferten 0,5152 Grm. CO_2 und 0,1112 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,51
H_{17}	17	5,13	5,40
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Durch Erhitzen dieses Aethers mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhält man die

Aethylenparanitrophenolorthooxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$.

Die rohe Säure wird durch Lösen in kohlensaurem Natron, Fällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren des Nie-

[1]) A. Weddige, dies. Journ. [2] 24, 254.

derschlages aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen. Sie bildet lange farblose, glänzende, bei 132° schmelzende Nadeln. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löslich in heissem Wasser und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Die Salze sind farblos und krystallisiren schlecht. Das Natronsalz bildet voluminöse Nädelchen.

Salicyloäthylenparanitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}.$$

Der neben dem bei 81° schmelzenden Aether entstehende, schwer lösliche Körper stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein lockeres Pulver farbloser, bei 131° schmelzender Nädelchen dar. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Werthe:

I. 0,2247 Grm. Subst. gaben 0,4897 Grm. CO_2 u. 0,093 Grm. H_2O.
II. 0,3875 „ „ „ 14,6 Ccm. N bei 748 Mm. Bar. u. 21° = 4,84 % N.

Diese Resultate entsprechen der oben gegebenen Formel.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,45
H_{13}	13	4,28	4,59
N	14	4,62	4,84
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Diese Verbindung ist mit der Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure isomer. Durch kochende Sodalösung wird sie nicht verändert, kochende Natronlauge zersetzt die Substanz in ein gelbes Oel und viel Salicylsäure. Ich hielt es für überflüssig, diesen Körper noch weiter zu untersuchen, da kaum ein Zweifel über seine Zusammensetzung obwalten kann. Er ist nichts anderes als die Salicylsäureverbindung des Oxyäthylenparanitrophenyläthers und wird demnach seine Zusammensetzung durch die Formel: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ wiedergegeben.

b) Derivate der Paraoxybenzoësäure.

Die Umsetzungen zwischen dem Kaliumparaoxybenzoësäureäther und den Bromäthylennitrophenyläthern verlaufen glatt und ohne Bildung isomerer Nebenprodukte, da das Kaliumsalz des Paraoxybenzoësäureäthers die bereits erwähnte Unbeständigkeit der isomeren Salicylsäureverbindung nicht besitzt.

Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$,

wird erhalten durch längeres Erhitzen des Kaliumparaoxybenzoësäureäthers und des Bromäthylenorthonitrophenyläthers zu gleichen Molekülen in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Aus der heiss vom gebildeten Bromkalium getrennten, gelben Flüssigkeit scheidet sich der Aether in dicken Blättchen reichlich ab. In der Mutterlauge konnten keine anderen Verbindungen aufgefunden werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war die Substanz leicht rein zu erhalten; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 103°.

0,324 Grm. Subst. gaben 0,7305 Grm. CO_2 und 0,154 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,48
H_{17}	17	5,13	5,24
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Der Aether krystallisirt in weingelben glänzenden Blättern, die leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 140° entsteht nur Orthonitroanilin vom Schmelzpunkt 71° und kein Amid. Alkoholisches Ammoniak war ohne Wirkung auf den Aether.

Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$,

entsteht durch Erhitzen des zugehörenden Aethers mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 140°. Die

Zersetzung des Aethers ist eine vollständige. Die Reinigung der rohen Säure geschieht wie bei den bereits beschriebenen isomeren Säuren angegeben; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man das Produkt rein.

0,206 Grm. Subst. gaben 0,447 Grm. CO_2 und 0,083 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,12
H_{13}	13	4,28	4,47
N	14	4,62	—
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Die Säure bildet weisse, verfilzte, lebhaft glänzende Nadeln, die bei 205°—207° schmelzen. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Die Salze sind farblos und krystallisiren sehr schwierig; das Natronsalz stellt weissgelbe, atlasglänzende, bitter schmeckende Blättchen dar. Zinn und Salzsäure führen die Säure schwierig und nur bei anhaltendem Sieden in die Amidoverbindung über.

Aethylenorthoamidophenol-Paraoxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die Reduction der Aethylenorthonitrophenolparaoxybenzoësäure erfolgt in wenigen Minuten durch eine siedende Lösung von Zinnchlorür in conc. Salzsäure. Das gebildete, schwer lösliche Zinndoppelsalz stellt lange farblose Nadeln dar, durch Schwefelwasserstoff wird dasselbe zerlegt und die zinnfreie Lösung rasch concentrirt. Die äusserst zersetzliche salzsaure Amidosäure krystallisirt in feinen grauen Nadeln; durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wird aus der concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung die Amidosäure in röthlichen Flocken gefällt, die in Aether unlöslich sind. Beim Sammeln derselben auf einem Filter wird ein grosser Theil durch Oxydation zerstört, weshalb nur geringe Mengen der reinen Substanz gewonnen werden konnten. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in breiten, atlasglänzenden, bei 185°

schmelzenden Nadeln, welche im trocknen Zustande an der Luft nur wenig gebräunt werden.

0,250 Grm. Subst. gaben 0,604 Grm. CO_2 und 0,132 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	65,93	65,88
H_{15}	15	5,50	5,83
N	14	5,12	—
O_4	64	23,45	—
	273	100,00	

Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Derselbe entsteht durch Erhitzen äquivalenter Mengen des Kaliumparaoxybenzoësäureäthers und Bromäthylenparanitrophenyläthers in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler. Die alkoholische Flüssigkeit reagirte vor dem Erhitzen stark alkalisch. — Die Umsetzung erfolgt rasch und fast quantitativ nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

Nach beendeter Einwirkung wird noch heiss mit warmem Alkohol verdünnt, vom Bromkalium abgegossen und zur Krystallisation hingestellt. Nach wenigen Minuten verwandelt sich plötzlich die gelbe Flüssigkeit in einen Brei zarter Kryställchen des schwer löslichen Aethers, welcher von der gelben, stark nach Cumarin riechenden Mutterlauge durch Pressen befreit werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Auspressen zwischen Filtrirpapier gewinnt man den Aether als lockeres geruchloses Krystallpulver. Aus der ersten Mutterlauge scheidet sich ein geringer Theil gelber, glasglänzender Krystalle aus, die einen starken Geruch nach Cumarin besitzen und jedenfalls nichts als Oxyäthylenparanitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, sind, entstanden durch eine secundäre Zersetzung des Bromäthers in der stark alkalischen, alkoholischen Flüssigkeit.

Die Analyse des reinen Aethylenparanitrophenolparaoxybenzoësäureäthers lieferte Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ berechneten übereinstimmen.

0,2458 Grm. Subst. gaben 0,5527 Grm. CO_2 und 0,120 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,34
H_{17}	17	5,13	5,41
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Der reine, bei 131° schmelzende Aether bildet eine weisse voluminöse Masse mikroskopischer Nädelchen, ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser.

Wässeriges, ebenso alkoholisches Ammoniak wirken in der Kälte nicht auf ihn ein. Alkoholisches Ammoniak bildet mit dem Aether beim Erhitzen in geschlossenen Röhren nur Spuren von Paranitranilin, während concentrirtes wässeriges Ammoniak unter Druck den Aether bei 130° denselben zum grössten Theil in Paranitranilin verwandelt. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 146°, die Analyse gab 52,63 % C (52,15 % ber.) und 4,65 % H (4,34 % ber.). Ein Amid

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CONH_2\end{cases}$$

war nicht gebildet worden.

Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäure.

Dieselbe wird durch Erhitzen des oben beschriebenen Aethers mit conc. Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130° gewonnen. Die rohe Säure wird von heisser Sodalösung aufgenommen und noch heiss durch Salzsäure gefällt, was wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes geboten ist, welches, wenn es einmal krystallinisch ausgeschieden, nur schwer durch Salzsäure zersetzt wird. Die Säure ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen, vollkommen reinen, glänzenden Flitterchen.

0,2435 Grm. Subst. gaben 0,531 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,46
H_{13}	13	4,28	4,50
N	14	4,62	—
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Die Säure schmilzt bei 218°, ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Cumol, völlig unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in siedendem Eisessig. Von Zinn und Salzsäure, ebenso von saurer Zinnchlorürlösung wird die Säure kaum angegriffen; Eisessig und Zinkstaub führen sie in die Amidoverbindung über, die so zersetzlich ist, dass sie nicht isolirt werden konnte. In kohlensauren Alkalien löst sich die Säure bei Siedehitze unter Bildung beständiger, farbloser Salze.

Das Natronsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, es krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen, von schwachem alkalischen, hinterher sehr kratzendem Geschmack.

I. 0,388 Grm. Salz verloren zwischen 100° und 120° = 0,055 Grm. an Gewicht = 14,30 % H_2O; bei höherer Temperatur blieb das Gewicht constant.

II. 0,168 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben 0,0315 Grm. Na_2SO_4 = 6,07 % Na.

Diese Werthe stimmen auf die Formel

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2Na\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
$3H_2O$	14,22 %	14,30 %
Na	6,06 „	6,07 „

In der wässerigen Lösung des Natronsalzes werden durch $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ und $AgNO_3$ weisse, flockige Niederschläge erzeugt, die, mit Ausnahme der Barytverbindung, kaum löslich in siedendem Wasser sind. Das Barytsalz wird durch heisses Wasser leicht gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, flachen, lebhaft glänzenden Nadeln wieder aus. Das Silbersalz ist lichtbeständig.

Aethylenphenolparaoxybenzoësäureäther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Beim Erhitzen gleicher Moleküle des Bromäthylenphenyläthers, $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_5\end{cases}$ [1]), und Kaliumparaoxybenzoësäureäthers in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler vollzieht sich innerhalb zehn Stunden eine Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

Nach stattgefundener Einwirkung wird die gelbe, alkoholische Flüssigkeit vom Bromkalium getrennt, beim Erkalten erfolgt die Ausscheidung farbloser glänzender Blättchen, die von der Mutterlauge abgepresst und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein gewonnen werden. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf obige Verbindung:

0,226 Grm. Subst. gaben 0,594 Grm. CO_2 und 0,1295 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	71,32	71,68
H_{18}	18	6,29	6,37
O_4	64	22,39	—
	286	100,00	

Dieser Aether krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, die geruch- und geschmacklos sind und bei 81° schmelzen. Durch alkoholische Kalilauge wird die Substanz leicht verseift, das entstehende Kalisalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird durch Salzsäure in die, in schneeweissen Flocken ausfallende Säure zersetzt.

Aethylenphenolparaoxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die aus dem im Vorigen beschriebenen Aether dargestellte Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen

[1]) A. Weddige, dies. Journ. [2] 24, 242.

atlasglänzenden, flachen langen Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 196°.

0,217 Grm. Subst. gaben 0,554 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	69,76	69,60
H_{14}	14	5,42	5,60
O_4	64	24,82	—
	258	100,00	

Die Säure ist löslich in heissem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Chloroform und völlig unlöslich in Wasser. In wässerigen kohlensauren Alkalien wird sie bei Siedehitze leicht gelöst, die entstehenden farblosen Salze sind schwer löslich.

Das Natronsalz bildet farblose, perlglänzende, geschmacklose Blättchen, welche von kaltem Wasser wenig gelöst werden. Es enthält kein Krystallwasser.

0,3323 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0815 Grm. Na_2SO_4 = 7,92 % Na.

Für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2Na\end{cases}$

	Berechnet.	Gefunden.
Na	= 8,20 %	7,92 %

In der heissen wässerigen Lösung des Natronsalzes werden durch $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ und $AgNO_3$ weisse, dicke, schwer lösliche Niederschläge gefällt.

Das in farblosen Schüppchen krystallisirende Kalisalz ist geschmacklos und sehr schwer löslich.

Eine Aethylenphenolorthooxybenzoësäure vermochte ich wegen der Unbeständigkeit des Kaliumsalicylsäureäthers nicht darzustellen.

Die Resultate der obigen Versuche sind in folgender Tabelle (S. 229 u. 230) noch einmal kurz zusammengestellt worden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1882.

Tabellarische Uebersicht der in vorliegender Abhandlung beschriebenen *Verbindungen.*

I.

Aus $C_2H_4Br_2$ und 2 Mol. $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ONa\end{cases}$ entstehen die Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, die bei der Reduction die Basen $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$ liefern.

Reagentien.	Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, Diortho: Gelbe Prism. Schmp. 163°; Dipara: Gelbe Prism. Schmp. 143°; Dimeta: Gelbe Prism. Schmp. 139°; unlösl. in Wasser, schwer lösl. in Alkohol.	Aethylendiorthoamidophenyläther. Röthl. rhomb. Täfelchen oder Blättchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 128°. (Liefert kein Anhydroprodukt.)	Aethylendiparaamidophenyläther. Röthl. feine Nadeln, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 168°—171°.	Aethylendimetaamidophenyläther. Röthl. schnell zerfallende, kurze Prismen; lösl. in Alkohol. Schmelzp. 135°. (Liefert kein Chrysoïdin.)
Verdünnte Säuren, warm.	—	Salzbildung.	Salzbildung.	Salzbildung.
Conc. Schwefelsäure, kalt.	—	Blauschwarze Farbe.	Indigblaue Farbe.	Dunkelbraune Farbe.
Conc. Schwefelsäure, warm.	—	Schmutzigviolette Farbe.	Indigblaue Farbe.	Dunkelbraune Farbe.
Eisenchlorid.	—	Sepiabraune Farbe.	Kirschrothe Farbe.	Schwarzbraune Farbe.
Dichromsaures Kali u. conc. Salzsäure.	—	Krapprothe bis braunrothe Farbe.	Intensive blauviol. Farbe. (Bildung von Chinon.)	Schwarzbraune Farbe.
Braunstein und verd				

Aether $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$.

2) Aus 1 Mol. $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ Br \end{cases}$ und 1 Mol. Para-$C_6H_4 \begin{cases} OK \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$ entsteht der Aether $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$ (para).

	A. Derivate der Salicylsäure. I.	A. II.	B. Derivate der Paraoxybenzoësäure. I.	B. II.	B. III.
a.	Aethylenorthonitrophenol-Orthooxybenzoësäureäther, $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$. Mikroskop. gelbl. Nädelchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. ca. 100°.	Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäureäther. Fahlgelbe, dicke lange Nad., lösl. in Alkohol. Schmelzp. 81°.	Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther. Weinglb. glänz. Blätt., lösl. in Alkohol. Smp. 103°. Durch NH_3 in Orthonitranilin.	Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther. Weiss. volum. Nädelch. schwer lösl. in Alkohol. Smp. 131°. Durch NH_3 in Paranitranilin.	Aethylenphenol-Paraoxybenzoësäureäth., $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$. Weisse glänz. Blättchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 81°.
b.	Aethylenorthonitrophenol-Orthooxybenzoësäure, $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4COOH \end{cases}$. Gelbl. weisse Nadeln, lösl. in Alkohol, schwer lösl. in Wasser. Smp. 142°—148°.	Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure. Farbl. glänz. Nadeln, lösl. in Alkohol, schwer lösl. in H_2O. Smp. 132°.	Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäure. Weisse, verfilzte glänz. Nadeln, schwer lösl. in Alkohol. Smp. 205°.	Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäure. Gelbe Krystallfilter, schwer lösl. in Alkohol, unlösl. in Wasser. Schmelzp. 218°.	Aethylenphenol-Paraoxybenzoësäure, $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_4COOH \end{cases}$. Grosse atlasglänz. farbl. breite Nad., lösl. in Alkoh., unlösl. in Wass. Smp. 196°.
c.	Aethylenorthoamidophenol-Orthooxybenzoësäure. Bräunl. seidegl. Prismen, lösl. in Alkohol u. Aether. Schmelzp. 110°. HCl-Verb. graue Nädelchen. Schmelzp. 177°.	Amidosäure wurde nicht dargestellt.	Aethylenorthoamidophenol-Paraoxybenzoësäure. Röthl. breite glnz. Nad., lösl. in Alkohol, unlösl. in Aether. Smp. 185°. HCl-Vrb. lng. graue Nd.	Amidosäure konnte nicht isolirt werden.	—
d.	Salicylsäureverb. d. Oxyäthylenorthonitrophenyläth. $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ O(C_6H_4OH \,.\, CO) \end{cases}$. Weingelbe Blättch., lösl. in Alkohol. Smp. 106°; durch Natronlauge zersetzbar.	Salicylsäureverb. des Oxyäthylenparanitrophenyläthers. Farbl. volum. Nädelch., schwer lösl. in Alkohol. Smp. 130°; durch Natronlauge zersetzbar.	Paraoxybenzoësäureverb. des Oxyäthylenorthonitrophenyläthers wird nicht gebildet.	Paraoxybenzoësäureverb. des Oxyäthylenparanitrophenyläthers wird nicht gebildet.	—

Die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser oder Aether und ihre Bedeutung für die chemische Analyse eiweisshaltiger Substanzen aus dem Thier- und Pflanzenreich;

von

Heinrich Struve.

Die chemische Dialyse ist in den letzten Jahren in verschiedenartigster Weise zu eingehenden Studien über die Eiweissstoffe herangezogen worden, doch nicht mit Glück, indem die durch dieselbe gewonnenen Resultate durchaus nicht den Erwartungen entsprachen. An diesem Nichterfolg trägt aber nicht die Dialyse an und für sich die Schuld, sondern einzig und allein die Unzulänglichkeit der Bedingungen, unter welchen sie in jedem einzelnen Falle ausgeführt wurde. Untersuchen wir dieselben näher, so lassen sie sich auf drei Ursachen zurückführen, nämlich: 1) auf die leichte Zersetzbarkeit der Substanzen, 2) auf die Benutzung des Pergamentpapiers, und 3) auf die Schwierigkeiten der Untersuchung der durch den Dialysator ausgetretenen Substanzen.

Um dem ersten Einwurf, dessen sich alle Experimentatoren bewusst waren, nach Möglichkeit vorzubeugen, wurde die chemische Dialyse bei möglichst niedriger Temperatur, in kürzester Zeit und unter häufiger Erneuerung der Aussenflüssigkeit und des Pergamentpapiers ausgeführt. Dadurch versetzte man sich aber in directe Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit und war somit nie Herr des Versuchs. In Bezug des Pergamentpapiers ist nur hervorzuheben, dass ein Jeder, der dialytische Versuche unternommen und durchgeführt hat, die Schwierigkeiten kennt, um im Besitz eines guten, immer gleichartigen Pergamentpapiers zu sein. Das beste derartige Papier erhielt man bisher aus London und gab demselben den unbedingten Vorzug vor dem deutschen Fabrikate. Aber selbst das englische Pergamentpapier bot

keine hinreichende Garantie, zumal wo es galt, grosse Oberflächen herzustellen. Erwägt man nun noch die leichte Zerreissbarkeit eines solchen Papiers, daher die Nothwendigkeit des häufigen Erneuerns desselben, und dass man ausserdem nur mit kleinen Flüssigkeitsmengen und unter möglichster Vermeidung von Druckerscheinungen experimentiren musste, so kann man sich nicht genug über die Beharrlichkeit wundern, mit welcher an der Benutzung des Pergamentpapiers festgehalten wurde.

Der letzte erhobene Vorwurf ist eine natürliche Folge der beiden ersteren. Bei dem häufigen Wechsel der äusseren Flüssigkeit erhielt man rasch hinter einander überaus verdünnte Lösungen der diffundirten Substanzen, die ein ferneres, eingehenderes Untersuchen derselben beschwerlich, ja man kann sagen, unmöglich machten. Ausserdem war in den meisten Fällen bei derartigen Untersuchungen die Hauptaufmerksamkeit auf die Erscheinungen, die sich auf dem Dialysator abspielten und auf die Substanzen gerichtet, welche dort zurückblieben. Hierdurch erklärt es sich auch, warum wir in den physiologisch-chemischen Arbeiten unter Anwendung der Dialyse nur wenige Angaben über die Reihenfolge und Zeit des Austritts verschiedener Substanzen finden. Ferner, warum die Angaben über die Diffusibilität eiweissartiger Substanzen im Allgemeinen so überaus unzureichend und einander widersprechend sind, so dass man sogar noch die von Graham aufgestellten Unterschiede der krystalloïden und colloïdalen Substanzen aufrecht halten will.

Zur Vermeidung dieser aufgeführten Unvollkommenheiten in der Ausführung der chemischen Dialyse eiweisshaltiger Lösungen oder Substanzen war es durchaus nothwendig, die Flüssigkeiten vor allen freiwilligen Zersetzungen zu schützen, um unabhängig von Temperatur und Zeit, die einzelnen Erscheinungen verfolgen, beobachten und qualitativ wie quantitativ untersuchen zu können. Ferner musste das Diaphragma derartig gewählt werden, dass man vor zufälligen Aufweichungen und Zerreissungen sicher sein konnte, selbst wenn der Versuch nicht in wenigen Tagen, sondern erst in Wochen zum Abschluss gebracht werden konnte.

Aus diesem Grunde verwarf ich jedes Pergamentpapier und wählte die thierische Blase oder den Darm. Diese wurden dazu erst in Wasser eingeweicht, dann so viel als möglich mechanisch von Fetttheilchen gereinigt und schliesslich noch zu verschiedenen Malen mit Aether behandelt. So bearbeitete thierische Blasen oder Darme wurden dann unter Aether aufgehoben, worin sie selbst während Jahre liegen können, ohne auch nur im mindesten von ihrer Brauchbarkeit zum Versuch einzubüssen. Hierdurch ist man in den Stand gesetzt, immer einen grösseren Vorrath gereinigter Blasen oder Darme zur Disposition zu haben, obgleich auch eine Blase zu mehreren Versuchen der Reihe nach verwendet werden kann.

Als Aussenflüssigkeit benutzte ich Chloroformwasser, erhalten durch Schütteln von Wasser mit Chloroform im Ueberschuss und späteres Abstehenlassen, oder reinen Aether.

Um die Bedeutung dieser Abänderungen in der Anordnung der chemischen Dialyse eiweisshaltiger Lösungen oder Substanzen in's richtige Licht zu stellen, ist es erforderlich, dass wir jetzt jede Art derselben eingehender kennen lernen.

Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser.

Die Anwendbarkeit und Bedeutung des Chloroformwassers als Aussenflüssigkeit bei der chemischen Dialyse beruht auf den ausgezeichneten antiseptischen Eigenschaften des Chloroforms, selbst in minimalen Mengen. Diese Eigenschaft des Chloroforms ist bekannt; dass aber dieselbe auch dem Chloroformwasser zuzuschreiben ist, scheint, trotz gelegentlicher Hinweisungen darauf von meiner Seite, wenig Eingang und Anklang gefunden zu haben. Aus diesem Grunde halte ich es für geboten und für gerechtfertigt, wenn ich mich hier über die Einführung und Benutzung eines solchen Wassers ausführlicher ausspreche.

Im Jahre 1849 richtete Dr. Augend im „Journal de Chimie médicale“ die Aufmerksamkeit auf die ausgezeichneten antiseptischen Eigenschaften des Chloroforms, zumal dem gewöhnlichen Aether gegenüber. Als Beleg führte er folgenden Parallel-Versuch aus. Drei Gläser mit breiten ein-

geschliffenen Stöpseln wurden genommen; in's erste Glas wurden einige Tropfen Aether, in's zweite ebensoviel Chloroform gegeben, während das dritte Glas leer blieb. Darauf legte man in jedes Glas ein Stück Fleisch und schloss dieselben. Nach einigen Augenblicken zeigten sich schon folgende Erscheinungen: im Glase mit Chloroform hatte das Fleisch eine gelbrothe Farbe angenommen, in dem mit Aether zeigten sich gar keine Veränderungen. Eine Woche später zeigte das Fleisch im Glase mit gewöhnlicher Luft keine Veränderungen; im Glase mit Aether war das Fleisch dnnkel geworden, und im Glase mit Chloroform hatte das Fleisch das Aussehen angenommen, als ob es gekocht worden wäre. Beim Oeffnen ergab sich, dass das Fleisch im Glase mit Luft und in dem mit Aether faulte und unangenehm roch, während das Fleisch im Glase mit Chloroform unverändert geblieben war, nur hatte es einen widerlichen Geschmack und Geruch nach Chloroform.

Diese Versuche veranlassten im Jahre 1866 den damaligen Chemiker bei der Verwaltung der kaukasischen Mineralwässer in Piütiporsk, Th. Schmidt, zu ähnlichen Versuchen, nur mit dem Unterschiede, dass er an Stelle des Chloroforms Wasser mit Chloroform gesättigt anwendete. Die antiseptischen Eigenschaften des Chloroforms kamen auch hier vollständig zur Geltung, und während Monate war es ihm gelungen, verschiedene Präparate aus dem Pflanzen- und Thierreich ohne sichtbare Veränderungen der äusseren Formen aufzubewahren. Erst im Frühjahr 1867 berichtete Th. Schmidt über seine Beobachtungen in einem besonderen Vortrage in der Versammlung der russischen balneologischen Gesellschaft in Piütiporsk und schlug die Anwendung des Chloroformwassers als ausgezeichnetes Mittel zum Aufbewahren organischer Präparate zu histologischen Studien den Anatomen wie allen Naturforschern vor.

Im Sommes desselben Jahres war ich auf Veranlassung des Statthalters des Kaukasus-Gebietes nach Piütiporsk zur Entscheidung einiger wichtiger balneologischer Streitfragen geschickt und machte bei dieser Gelegenheit nicht allein die Bekanntschaft von Th. Schmidt, dem wir die

sorgfältigsten chemischen Analysen aller einzelnen Mineralquellen in nnd um Piütiporsk verdanken, sondern überzeugte mich auch durch eigene Anschauung von der Vortrefflichkeit des Chloroforms als antiseptischen Mittels. Ich benutzte dasselbe auch sofort zur Aufbewahrung verschiedener Quellenabsätze organischen Ursprungs aus den heissen Schwefelquellen von Piütiporsk, so dass ich später diese Präparate nicht allein in Tiflis eingehender mikroskopisch untersuchen, sondern dieselben auch noch bis heute in unverändertem Zustande aufbewahren konnte.

Seit jener Zeit benutze ich beständig das Chloroformwasser zur Aufbewahrung derartiger Präparate aus dem Pflanzen- und Thierreich, die zu histologischen Untersuchungen benutzt werden sollen, und das Verfahren, das ich dabei einhalte, stellt sich am deutlichsten heraus, wenn ich auf einige Beispiele ausführlicher hinweise.

Im Herbst 1871 wurden reife, ganz frische Weintrauben mit Stengeln und einigen Blättern in verschiedene Glasgefässe mit eingeschliffenem Glasstöpsel, die mit Chloroformwasser angefüllt waren, hineingehängt. Schon nach einigen Augenblicken machte sich die Einwirkung des Wassers bemerkbar. Von der Oberfläche der einzelnen Beeren aus bemerkte man Strömungen, die sich zum Boden des Glasgefässes hin verbreiteten und dabei das Wasser schwach gelblich färbten. Nach einigen Tagen wurde das Chloroformwasser in einigen der Gefässe erneuert, in anderen dagegen wurden zum Wasser nur einige Tropfen Chloroform wieder hinzugesetzt und umgerührt. Die Einwirkung des Chloroformwassers auf die Trauben und Blätter — ein einfacher Auslaugungsprocess — ging ohne Unterbrechung vor sich; die Farbe der hellen Weinbeeren und der grünen Blätter ging allmählich in eine bräunliche, später braune, über, während die Farbe der blauen Weinbeeren (Saperavi) sich ohne Veränderung erhielt. In einigen Glasbüretten wurde das Chloroformwasser regelmässig alle acht Tage gewechselt, erneuert und dabei immer 200 Ccm. des abgegossenen Wassers nach gehörigem Eindampfen auf den Gehalt an Zucker geprüft, um hierdurch einen bestimmten Anhaltspunkt für

die Schnelligkeit des Auslaugens des Zuckers zu erhalten. Es ergab sich hierbei, dass ungefähr nach einem zwölfmaligen Wechsel des Wassers aller Zucker ausgezogen worden war. Von diesem Zeitpunkte an wurde das Chloroformwasser viel seltener gewechselt, ja bei einigen dieser Präparate ist es in den letzten vier Jahren gar nicht mehr verändert worden, und trotzdem haben sich keine Zersetzungen eingestellt.

Diese an den Weintrauben zuerst gemachten und verfolgten Erscheinungen des allmählichen Auslaugens führten mich auf den Gedanken der Benutzung des Chloroformwassers im Allgemeinen zu dialytischen Versuchen.

Das zweite Beispiel stammt aus dem Jahre 1874, wo ich auf Veranlassung der kaukasischen landwirthschaftlichen Gesellschaft einige Versuche über die Zucht der Seidenraupen ausführte. Im Verlauf derselben erschien es mir wünschenswerth, zur Veranschaulichung des Vorganges des Einspinnens, des Verpuppens der Seidenraupe und des späteren Austritts des Schmetterlings einige Präparate unter Anwendung des Chloroformwassers anzufertigen. In dieser Absicht wurden in sechs Probircylinder von 3 Cm. Oeffnung und 30 Cm. Höhe je eine Raupe aus dem letzten Stadium gegeben. Der erste Cylinder wurde darauf gleich mit Chloroformwasser angefüllt, mit einem Kork geschlossen und dieser mit Siegellack sorgfältig überzogen. In den anderen fünf Gläsern begannen die Raupen unverzüglich das Einspinnen, und je nachdem sie darin vorgeschritten waren, wurden sie durch Auffüllen von Chloroformwasser getödtet, mit Ausnahme des letzten Glases. Dieses blieb nach dem Abschluss der Coconbildung bis zum Ausschlüpfen des Schmetterlings stehen, und erst als dieser sich oberhalb des Cocons vollständig entfaltet hatte, wurde auch dieses Glas mit Chloroformwasser angefüllt und, wie oben, geschlossen. Nach einigen Wochen wurde das Chloroformwasser in allen sechs Gläsern nicht allein erneuert, sondern ausserdem noch in jedes Glas einige Tropfen Chloroform hineingegeben. Seitdem stehen diese Präparate ohne Veränderung, nur haben die Raupen nach und nach eine dunkle Farbe angenommen.

Das letzte Beispiel entnehme ich meinen Studien über das Blut. Wenn man durch Wasser einen Strom gewaschener Kohlensäure streifen lässt und dabei frisches defibrinirtes Säugethier- oder Vogelblut in kleinen Portionen hineintröpfeln lässt, so nimmt das Wasser die Blutfarbe an und schäumt stark. Unterbricht man nach einiger Zeit den Kohlensäurestrom, so sondert sich in der Ruhe ein leichter Niederschlag aus der Flüssigkeit ab. Diesen kann man nach dem Abziehen der überstehenden klaren, blutfarbigen Flüssigkeit mit kohlensäurehaltigem Wasser zu wiederholten Malen auswaschen und erhält schliesslich einen farblosen oder schwach bräunlich gefärbten Rückstand, der unter dem Mikroskop betrachtet, in unveränderter Form die Hüllen der rothen Blutkörperchen und die weissen Blutkörperchen zeigt. Derartig dargestellte Blutkörperchenhüllen werden schon während acht Jahren in Chloroformwasser aufbewahrt und zeigen durchaus keine Veränderungen.

Diese Thatsachen, und zwar insonderheit die an den Weintrauben gemachten Beobachtungen, liessen mich in dem Chloroformwasser ein vorzügliches Mittel erkennen, um ganz im Allgemeinen organische Substanzen einem vollständigen Auslaugungsprocesse unterwerfen zu können, ohne dabei irgend welche Zersetzungsprocesse befürchten zu müssen. Es kam hierbei nur noch darauf an, dass man in jedem einzelnen Falle die erhaltenen Auszüge leicht von den ausgelaugten Körpern trennen kann, ohne dabei zu der zeitraubenden Operation der Filtration seine Zuflucht nehmen zu müssen. Wo der auszulaugende Körper gleichsam schon an und für sich ein geschlossenes Ganzes bildet, wie bei den Weintrauben, da waren alle Bedingungen zur unmittelbaren Bildung von klaren Flüssigkeiten gegeben. Anders ist es aber, wenn man Gemenge von löslichen und unlöslichen Substanzen mit Chloroformwasser behandeln will. In solchen Fällen muss man sich gleichsam eine künstliche, gemeinschaftliche Hülle verschaffen, und diese findet man in der thierischen Blase oder im Darm.

Den auszulaugenden Körper giebt man in die Blase hinein, bindet dieselbe mit einem Faden weisser Seide zu und

hängt sie darauf in ein Stöpselglas, das zum Theil mit Chloroformwasser angefüllt ist. Jetzt beginnt die Dialyse, die man mit aller Ruhe bis in die kleinsten Einzelnheiten hinein verfolgen kann, ohne das Eintreten irgend welcher anderer Zersetzungen befürchten zu müssen, nur muss man sicher sein, dass der Glasstöpsel gut schliesst, und die Aussenflüssigkeit immer nach Chloroform riecht. Unter diesen Verhältnissen ist man vollkommen Herr des Versuches, kann das Chloroformwasser wann und so oft man will, erneuern, die einzelnen Diffusate untersuchen oder aufheben, — nur müssen solche Lösungen immer nach Chloroform riechen.

Wenn man grössere Quantitäten irgend einer Substanz in solcher Weise der Dialyse unterwerfen will, so ist zu befürchten, dass nicht schnell genug hinreichende Mengen von Chloroform aus der Aussenflüssigkeit in das Innere der Blase hinein diffundiren, um dadurch die Substanz vor Zersetzungen zu schützen. In einem solchen Falle ist es geboten, ein bestimmtes Volum Chloroformwasser gleich beim Beginn des Versuches unmittelbar mit der Substanz zusammen in die Blase hineinzugeben.

Unter Anwendung dieses Verfahrens der chemischen Dialyse stellt es sich dann heraus, dass alle in Wasser löslichen Substanzen in mehr oder weniger rascher Zeit diffundiren, während alle in Wasser unlöslichen Substanzen vollständig zurückbleiben, und zwar ohne Veränderung ihrer chemischen Natur und Form.

Schliesslich muss ich darauf hinweisen, dass in vielen, ja in den meisten Fällen die chemische Dialyse die Erscheinungen eines viel complicirteren Processes darbietet, nämlich die einer vielfältigen Dialyse. Die erste, und die wir allein beständig verfolgen können, spielt sich zwischen der Aussenflüssigkeit und dem Blaseninhalt im Ganzen ab. In dem Verhältniss aber, als diese fortschreitet und tiefer auf den Inhalt der Blase eingreift, stellen sich im Innern der Blase besondere dialytische Erscheinungen in all' den Fällen ein, wo die der Dialyse unterworfene Substanz aus Zellen, oder auch aus Zellen in Zellen besteht. In solchen Fällen, und dieselben kommen fast immer vor, unterliegt der Inhalt dieser

Zellen, die Zellenflüssigkeit — die wir auch mit dem vielbedeutenden Namen „Protoplasma" bezeichnen können — dem Einflusse der Dialyse, und als Folge davon verlieren die Zellen nicht allein ihren in Wasser löslichen Inhalt, sondern durch den gleichzeitigen Eintritt von Chloroformwasser in das Innere der Zellen finden dort Erschlaffungen und Zusammenziehungen verschiedener Hüllen oder anderer, in Wasser unlöslicher Substanzen statt, die sich im Verlaufe des ganzen dialytischen Processes mit Hülfe des Mikroskopes in ausgezeichneter Weise verfolgen und studiren lassen.

In wie weit die von mir hier in Vorschlag gebrachte Anordnung und Anwendung der chemischen Dialyse wirklich von Bedeutung für chemisch-physiologische Untersuchungen werden kann, wird sich am besten aus folgenden einzelnen Versuchen ergeben.

I. Hühnereiweiss.

Wie bekannt, besteht das Hühnereiweiss aus grossen, zarten, zellenartigen Hüllen, in welchen eine blass-gelbliche, alkalisch reagirende eiweisshaltige Flüssigkeit eingeschlossen ist. Um diese Flüssigkeit zu trennen, muss man die Hüllen mit einer Scheere zerschneiden, die ausgetretene Flüssigkeit nach hinlänglichem Verdünnen mit Wasser durch Leinwand coliren und abpressen, um sie später noch zu filtriren. Die Filtration einer solchen Flüssigkeit ist aber eine überaus missliche Sache, denn sie erfolgt überaus langsam und führt nie zu reinen Resultaten, was auch von Hoppe-Seyler[1]) angegeben wird, indem er aufführt, dass das Maschengewebe des Hühnereiweisses noch nicht genügend isolirt worden ist.

Unterwirft man ganz frisches Hühnereiweiss, wie man es unmittelbar nach dem Zerschlagen der Eischale und nach der Trennung vom Dotter erhält, nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren in einer thierischen Blase in Chloroformwasser, der Dialyse, so ergeben sich folgende Beobachtungen.

Ueberaus rasch beginnt die Diffusion des Eiweisses und

---

[1]) Hoppe-Seyler, physiolog. Chem. 1881, S. 777.

geht ohne Unterbrechung so lange von Statten, bis die letzten Spuren derselben ausgetreten sind. Es ist dazu nur erforderlich, die Aussenflüssigkeit von Zeit zu Zeit zu erneuern, und wenn man schliesslich ein bestimmtes Volum des Diffusates abdampft, so erhält man einen überaus minimalen Rückstand, in dem man, nach dem Auflösen in wenig Wasser durch eine Tanninlösung, nur Spuren von Eiweiss und durch Glühen im Platintiegel nur minimale Quantitäten eines feuerfesten Rückstandes nachweisen kann. Hat man dieses erreicht, so kann man den dialytischen Process als abgeschlossen ansehen.

Die verschiedenen Diffusate sind vollständig klar, reagiren schwach alkalisch. Beim Erwärmen und beim Kochen erfolgt durchaus keine Gerinnung, es entweichen dabei Spuren von Schwefelwasserstoffgas, die sich mit Leichtigkeit durch Bleipapier nachweisen lassen, und die auf Zusatz von Essigsäure noch viel stärker hervortreten. Setzt man aber zur klaren Lösung, vor dem Erwärmen, Essigsäure, so erfolgt eine Ausscheidung von Eiweiss, doch ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, selbst nicht bei anhaltendem Kochen.

Alle diese Diffusate lassen sich im Wasserbade eindampfen ohne irgend welche Trübung, und wenn man schliesslich die concentrirte Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und Chlorcalcium vollständig eintrocknet, so erhält man eine schwach-gelblich gefärbte, glasartige Eiweissmasse, die in Wasser vollständig auflöslich ist.

Der Rückstand in der Blase bildet eine weisse schleimige Masse, die in histologischer Hinsicht ein besonderes Interesse darbietet. Da mich augenblicklich ein tieferes Eingehen auf eine derartige mikroskopisch-histologische Untersuchung zu weit abführen würde, so stand ich von derselben vollständig ab, in der festen Ueberzeugung, dass sich bald jüngere Kräfte bereit finden werden, um diese angedeuteten Untersuchungen nicht allein aufzunehmen, sondern auch im Interesse der Embryologie durchzuführen. Nur soviel möchte ich mir erlauben noch hinzuzufügen, dass man unter dem Mikroskope in dieser Masse die feinsten Fibrillen, Nervenfasern und Ganglienzellen erkennen kann, zumal nach-

dem man die Präparate durch eine Eosinlösung gefärbt hat. Die Bilder derselben kann ich am besten dadurch veranschaulichen, wenn ich auf die Figuren 93, 94, 96 in Virchow's Cellularpathologie hinweise. Zwischen den genannten Formgebilden lassen sich noch einzelne Krystalle erkennen, über deren Natur ich mir kein Urtheil erlaube.

Mikroskopische Präparate aus diesem Rückstande lassen sich nach dem Färben mit Eosin in Glycerin ausgezeichnet aufbewahren.

Dieser Hüllenrückstand aus Hühnereiweiss ist in verdünnter Kalilösung leicht löslich, unter Entwickelung von Ammoniak. In einer solchen Lösung entsteht durch Zusatz von Essigsäure augenblicklich ein Niederschlag; kocht man aber erst die alkalische Lösung und setzt dann Essigsäure im Ueberschuss hinzu, so erfolgt nicht allein, wie früher, eine Fällung, sondern auch eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. In diesem Verhalten liegt der Beweis, dass diese unlöslichen Hüllen aus dem Hühnereiweiss nicht aus einer, dem unlöslichen Caseïn in der Milch, ähnlichen Substanz bestehen, sondern aus einem unlöslichen Albumin oder Nucleïn.

II. Hühnereiweiss.

Frisches Hühnereiweiss wurde mit der Scheere zerschnitten, mit Wasser angerührt, colirt, und darauf die ziemlich klare, nur schwach opalisirende Flüssigkeit, von schwach alkalischer Reaction, nach einem Zusatz von Essigsäure im Wasser einige Zeit hindurch digerirt. Es erfolgte eine vollständige Ausscheidung des Eiweisses, so dass im Filtrat mit Salpetersäure keine Eiweissreaction mehr erhalten werden konnte. Das coagulirte Eiweiss wurde sorgfältig ausgewaschen, zwischen Fliesspapier leicht abgetrocknet, von demselben vorsichtig abgenommen und darauf in einem Stöpselglase mit Wasser durchgeschüttelt. Darauf wurden zur Masse einige Tropfen einer verdünnten Kalilösung gegeben und umgeschüttelt. Es erfolgte augenblicklich eine theilweise Lösung des Eiweisses, zugleich damit eine deutliche Entwickelung von Ammoniak, und die ganze Masse zeigte,

obgleich der grösste Theil des coagulirten Eiweisses noch ungelöst blieb, eine stark alkalische Reaction.

Um das so gebildete Kalialbuminat von dem noch unlöslichen Eiweiss zu trennen, wurde die ganze Masse in einer thierischen Blase der Dialyse in Chloroformwasser unterworfen. Das Diffusat bildete eine klare, alkalisch reagirende Lösung, während schliesslich in der Blase der Ueberschuss des coagulirten Eiweisses zurückblieb.

Weiter verfolge ich diese Thatsachen nicht, da es sich nur um einen Beleg für die Anwendung der chemischen Dialyse handelt.

III. Caseïn.

Vollständig entfettete Magermilch wurde nach hinreichendem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure gefällt. Das Caseïn schied sich rasch und vollständig ab, so dass es darauf mit Wasser leicht vollständig ausgewaschen werden konnte. Schliesslich wurde das Caseïn in einem Stöpselglase noch einmal mit Aether ausgeschüttelt, wodurch aber nur noch Spuren von Fett angezeigt werden konnten.

Das blendend weisse Caseïn wurde an der Luft getrocknet und darauf in einem Stöpselglase, in gleicher Weise wie im vorigen Versuche mit Eiweiss, mit Wasser und verdünnter Kalilösung behandelt, doch so, dass ein grosser Ueberschuss von Caseïn war. Der Inhalt des Glases bildete nach und nach einen Gallert mit eingelagerten weissen Flocken, zeigte eine überaus schwache alkalische Reaction, doch durchaus keine Entwickelung von Ammoniak, selbst nicht nach einem 48stündigen Stehen. Zu einer kleinen Lösung dieser Masse wurden noch einige Tropfen Kalilösung gegeben, wodurch rasch eine vollständige Auflösung erfolgte, doch zugleich machte sich auch eine deutliche Entwickelung von Ammoniak bemerkbar.

Um aus der gallertartigen Caseïnmasse das gebildete Kalicaseïnat auszuscheiden, wurde die ganze Masse erst mit etwas Wasser angerührt und in einer Blase, in Chloroformwasser der Dialyse unterworfen. Der Zweck wurde vollständig erreicht. Es diffundirte rasch und vollständig eine

klare Lösung vom Kalicaseïnat hindurch, während in der Blase der Ueberschuss an Caseïn zurückblieb, das sich durch eine deutlich saure Reaction auszeichnete.

Dialyse unter Anwendung von Aether.

Den Ausgangspunkt dieser Versuche bildeten meine osmotischen Versuche unter Anwendung von Aether, über die ich in zwei verschiedenen Artikeln[1]) schon berichtet habe. Dort beobachteten und verfolgten wir die unmittelbare Einwirkung auf einen, zu einem Ganzen geschlossenen Complex von Zellen; so auf Weintrauben, Kirschen, Pilze, oder auf kleine Thiere, wie Mäuse, Frösche, Eidechsen. Durch diese Versuche ergab sich, dass durch die unmittelbare Einwirkung des Aethers, gleichsam durch einen einfachen Verdrängungsprocess, aus dem Innern jener Objecte, alles Wasser mit den in demselben aufgelösten Substanzen und Salzen herausgedrängt wurde, wie sich andere Substanzen in Aether auflösten, und wie schliesslich alle einzelnen Zellen und Gewebe des Objectes von Aether vollständig durchdrungen und angefüllt wurden. Zugleich traten dabei noch secundäre Erscheinungen, in Folge des Zusammenwirkens von Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung und Eigenschaften aus verschiedenen Zellen und Gefässen auf, die sich durch Ausscheidungen verschiedener amorpher, oder auch krystallinischer Verbindungen, im Innern des Objectes, oder auf der Oberfläche desselben, oder in den ausgetretenen Flüssigkeiten zeigten. Hierdurch wurden die Erscheinungen und das allgemeine Bild derartiger osmotischer Versuche überaus complicirt, verlieren aber dadurch durchaus nicht an Interesse und Bedeutung, nur muss man, um sie in's richtige Licht stellen zu können, erst mit einfachen Versuchen anfangen. In dieser Absicht wurden Substanzen thierischen oder pflanzlichen Ursprungs, deren Zusammensetzung schon bekannt ist, der chemischen Dialyse, unter Anwendung der thierischen Blase oder des Darmes, als Diaphragma, und von Aether als Aussenflüssigkeit, unterworfen.

---

[1]) Bull. Acad. St. Petersbourg 21, 243—252; 22, 533—550.

Die weitere Anordnung dieser Versuche ist durchaus dieselbe wie bei denjenigen mit Chloroformwasser.

Nach diesen einleitenden Worten können wir zu den einzelnen Versuchen übergehen.

Kuhmilch.

Sehr rasch nach dem Aufhängen der mit Milch gefüllten Blase in Aether beginnt die Dialyse. Auf der Oberfläche der Blase zeigen sich an verschiedenen Stellen einzelne farblose, wasserhelle Tropfen, die nach und nach an Volum zunehmen und schliesslich sich am Boden des Glases ansammeln. Zugleich damit findet ein Aufblähen der Blase statt, so dass sie sich erhebt, auf dem Aether schwimmt, um aber nach einiger Zeit zusammenzusinken und dann in den Aether hineinhängt. Die Dialyse schreitet ohne Unterbrechung fort; die ausgetretene Flüssigkeit nimmt zu, zeigt eine gelbliche Färbung, opalisirt und wird sogar trübe. Später werden die Erscheinungen schwächer und hören schliesslich ganz auf, so dass man die Dialyse als abgeschlossen betrachten kann. Um hierüber eine grössere Sicherheit zu erhalten, ist es am besten, die Blase in ein anderes Stöpselglas mit frischem Aether hineinzuhängen, und dort zu verfolgen, ob sich nach längerer Zeit noch einzelne Tropfen einer wässerigen Flüssigkeit zeigen oder nicht. Ist das Letztere der Fall, so unterwirft man den Aether einer Destillation und erhält dabei als Rückstand nur minimale Spuren eines fettartigen Rückstandes, so dass man daraus schliessen muss, dass Butter, selbst in einem Auflösungsmittel wie Aether, nicht die thierische Blase durchdringen kann.

Die mehr oder weniger trüben Diffusate werden darauf in einen graduirten Messcylinder zusammengegossen, die Gläser mit einem bestimmten Volum reinen Wassers nachgespült und schliesslich das ganze Volum der Diffusate bestimmt, um nun nach Wunsch die weitere Untersuchung derselben vornehmen zu können. In den meisten Fällen reagirt das Diffusat schwach sauer, daher die Trübung durch Ausscheidung von Caseïn, die aber nach Zusatz von verdünnter Essigsäure noch mehr zunimmt. Nachdem man das Caseïn

durch Filtration getrennt hat, kann man im Filtrat in bekannter Weise das Albumin, Pepton, Zucker u. s. w. bestimmen.

Schliesslich schreitet man zur Untersuchung des Blaseninhalts.[1]) Beim Oeffnen der Blase zeigt sich zuerst eine Quantität Aether, die sich leicht abgiessen lässt. Darauf folgt eine weisse gallertartige Masse und unter dieser eine blendend weisse oder gelbliche Käsemasse, die die Form der Blasenspitze angenommen hat.

Frauenmilch.

In gleicher Weise kann man auch Frauenmilch der Aetherdialyse unterwerfen. Es sammelt sich alsdann am Boden des Glases eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit an, und wenn man nach dem Schluss des Processes die Blase öffnet, so findet man in derselben Aether und einen unbedeutenden, gallertartigen Rückstand. Giebt man darauf zum Inhalt ein bestimmtes Volum Wasser, schüttelt um, schliesst wieder die Blase und giebt sie wieder in Aether, so erfolgt von Neuem die Dialyse. In dieser Weise kann man die Dialyse so lange wiederholen, bis sich im Diffusat die Gegenwart von Zucker nicht mehr nachweisen lässt. Untersucht man nun den Blaseninhalt, so findet man auf dem Boden der Blase eine Gallerte, aber durchaus keine Käsemasse, und ferner noch Aether, der in reichlicher Menge Fett aufgelöst hat. Untersucht man schliesslich die Gallerte unter dem Mikroskop, so besteht dieselbe theils aus unveränderten Milchkörperchen, theils aus deutlichen hyalinen Hüllen, theils aus einer granulirten Masse, die sich ebenso wie die Hüllen durch Eosin färben lassen und dadurch überaus deutlich hervortreten.

---

[1]) Dieser interessante Versuch, auf den ich in einer besonderen Arbeit: über die Zusammensetzung der Milch, in grösserer Ausführlichkeit zurückzukommen gedenke, wurde von mir in der Sitzung der kaiserlichen kaukasischen medicinischen Gesellschaft am 16./28. Decbr. 1878 demonstrirt.



Malz.

Frisch geschrotenes Malz (aus der Bierbrauerei von F. Wetzel in Tiflis) wurde in einer Reibschale zerrieben, abgesiebt und von dem so erhaltenen weissen, körnigen Mehl wurden 25,0 Grm. mit 50 Ccm. Wasser gemischt und, wie oben, in einer thierischen Blase der Dialyse unterworfen. In drei Tagen waren 30 Ccm. einer gelblich gefärbten, etwas trüben und sauer reagirenden Flüssigkeit ausgetreten, die sich sowohl durch einen starken Zuckergehalt, als auch durch kräftig wirkende Diastase auszeichnete.

Der Rückstand in der Blase wurde darauf wieder mit Wasser aufgerührt und wieder dialysirt, wobei in drei Tagen wieder 53 Ccm. einer klaren Flüssigkeit erhalten wurden, die reich an Zucker und Diastase waren.

Bierhefe.

Frische Bierhefe wurde durch ein feines Haarsieb geschlagen, darauf mit kaltem Wasser, durch Aufrühren und Absitzenlassen, zu wiederholten Malen ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirte, und darauf der Dialyse unterworfen.

Die thierische Blase blähte sich bald nach dem Hineinhängen in Aether auf, so dass sie schwamm, doch nach einiger Zeit fiel sie zusammen und sank in den Aether hinab. Zu gleicher Zeit zeigten sich einige, mehr oder weniger bräunlich gefärbte Tropfen, die sich nach und nach am Boden des Gefässes zu einer klaren Flüssigkeit ansammelten. Die Dialyse war in vollem Gange, nahm nach und nach wieder ab, um schliesslich ganz aufzuhören. Hiervon überzeugte man sich am besten, wenn man die Blase in ein Glas mit frischem Aether hineingab und sich nach 24 Stunden am Boden keine Wassertropfen zeigten. Ist dieses erreicht, so nimmt man die Blase heraus, öffnet sie, um mit einem Glasstabe eine kleine Probe der einmal dialysirten Hefe zur mikroskopischen Untersuchung herauszunehmen, und um darauf ein bestimmtes Volum Wasser in die Blase hineinzugeben. Hat man dieses gethan, so bindet man die Blase wieder zu, schüttelt den Inhalt derselben sorgfältig um und

giebt schliesslich die Blase wieder in frischen Aether hinein. Es erfolgt die zweite Dialyse, die Erscheinungen bleiben dieselben, und naeh dem Schluss derselben leitet man eine dritte Dialyse u. s. w. ein, bis man sich durch die mikroskopische Untersuchung der rückständigen Hefe und durch die Prüfung des Diffusats überzeugt hat, dass der Process als abgeschlossen angesehen werden kann. Untersucht man darauf die einzelnen diffundirten Lösungen in Wasser der Reihe nach, so findet man, dass die ersten derselben ein überaus starkes Invertirungsvermögen von Rohrzucker besitzen; in den späteren nimmt dieses Vermögen mehr ab, und in den letzten lässt es sich gar nicht mehr constatiren, worin dann ein Anzeichen für den Schluss des ganzen dialytischen Processes zu sehen ist. Somit enthalten diese Lösungen nicht unbedeutende Quantitäten von Invertin. Ausserdem liessen sich in den Diffusaten noch Leucin, Tyrosin, Glycerinphosphorsäure, Albumin, Pepton nachweisen, und auch quantitativ bestimmen.

Die Aetherlösung giebt nach dem Abdampfen an der Luft einen unbedeutenden Rückstand, der zum grössten Theil aus feinen, krystallinischen Nadeln besteht, die in Alkohol leicht löslich sind. Die Natur dieser Nadeln ist noch nicht näher festgestellt worden, nur soviel ist gewiss, dass sie nicht aus Cholesterin bestehen. Ausser diesem Körper enthält der Rückstand noch Spuren von Buttersäure und Essigsäure, bei völliger Abwesenheit von Phosphorsäure, die auf ein Vorhandensein von Lecithin hinweisen würde.

Der Rückstand in der Blase besteht aus einer dickbreiigen Masse, in der man in den meisten Fällen einzelne weisse, runde Körner untermischt findet, und die man durch Aufschlämmen in Wasser und Absitzenlassen trennen kann, da sie sich schneller zu Boden setzen als die Hefezellen. Diese Körner bestehen aus reinem Tyrosin.

Die einzelnen Hefezellen unter dem Mikroskop betrachtet, stellen sich als farblose Hüllen dar, in deren Innern man ein oder zwei dunkle Kerne bemerken kann, die bald in der Mitte, bald, und dieses meistens, an einer Seite der Hülle anliegen. Durch eine Eosinlösung werden die Hüllen

roth, durch Jodtinctur braun gefärbt; nach langem Kochen der Hüllen in Wasser, mit oder ohne Schwefelsäure, nahmen dieselben auf Zusatz von Jodlösung durchaus keine blaue Färbung an. Behandelt man unter dem Mikroskope auf dem Objectglase eine Probe eines solchen Hefenrückstandes mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, so werden ziemlich rasch die farblosen Hüllen aufgelöst, während die früher in die Zellen eingeschlossenen kleinen Kerne frei werden und als kleine Tropfen, Oeltropfen, herumschwimmen. Wie unter dem Mikroskope, so lässt sich derselbe Versuch auch im Grossen ausführen. Hierbei färbt sich die concentrirte Schwefelsäure erst braun, dann schwarz. Nach einiger Zeit mischt man die ganze Masse in kleinen Portionen mit Wasser, um jede Erwärmung zu vermeiden, wobei sich die bräunlich gefärbten Massen in reichlichster Menge absondern. Schliesslich wird diese Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, aus dem man durch Abdampfen einen Rückstand erhält, der alle Eigenschaften eines Oeles oder Fettes besitzt.

In einem quantitativen Versuche erhielt ich aus dem bei 100° getrockneten Hefenrückstande nach dem Abschluss der Dialyse 13,52 % eines ölartigen Rückstandes von gelblicher Farbe, der bei höherer Temperatur, unter Verbreitung eines Geruchs nach Bernsteinsäure verbrannte. Dieses Oel liess sich durch Behandeln mit einer alkoholischen Kalilösung vollständig verseifen.

Wenn die mitgetheilten Thatsachen gewiss schon die Bedeutung der chemischen Dialyse, unter Anwendung von Aether, für eine specielle Untersuchung der Hefe in deutlichster Weise darlegen, so möchte ich doch noch zum Schluss die Resultate einer quantitativen Analyse einer Bierhefe hinzufügen.

In 100 Theilen der dickbreiigen Hefe wurden gefunden:

Wasser	87,66 %
Albumin	0,16 „
Invertin	0,52 „
Extractivstoffe	6,35 „
Hefenrückstand	5,22 „
Aetherrückstand	0,17 „
	100,08

Hieraus ergiebt sich für die bei 100° getrocknete Hefe:

Albumin	1,29 %
Invertin	4,19 „
Extractivstoffe	51,12 „
Hefenrückstand	42,02 „
Aetherrückstand	1,38 „
	100,00

Diese Resultate bestätigen und erweitern in ausgezeichneter Weise die Beobachtungen von Prof. von Nägeli, die er in seiner bekannten Abhandlung: „Ueber die chemische Zusammensetzung der Hefe“ niedergelegt hat, auf die ich aber hier gegenwärtig nicht näher eingehen kann.

Das hier über Hefe Mitgetheilte entnehme ich einer grösseren Arbeit, die schon seit einigen Jahren als fast abgeschlossen im Manuscript vorliegt, aber der Oeffentlichkeit nicht übergeben wurde, da noch eine Reihe von Elementaranalysen durchaus wünschenswerth war, zu deren Ausführung ich aber, durch verschiedene Umstände und Verhältnisse verhindert, nicht kommen konnte. Hoffentlich gelingt es mir, in nächster Zeit das Versäumte nachzuholen.

Tiflis, 20. Januar 1883.

Studien über Milch;

von

Heinrich Struve.

Im December 1878 und im März 1879 machte ich der kaiserlichen kaukasischen medicinischen Gesellschaft in Tiflis Mittheilungen über die chemische Zusammensetzung der Milch, wobei ich mich auf osmotische Erscheinungen, hervorgerufen mit Hülfe von Kalbsblasen und von mit Chloroform gesättigtem Wasser oder von Aether als Aussenflüssigkeit stützte. Hierbei sprach ich mich in bestimmtester Weise für die Existenz von Hüllen der Milchkügelchen aus. Damals legte ich auch verschiedene analytische Resultate vor, fügte aber hinzu, dass es nothwendig und wünschenswerth wäre, das Ausgesprochene durch neue Beobachtungen, Versuche und chemische Analysen noch mehr zu bestätigen.

Seitdem sind drei Jahre vergangen, und wenn ich jetzt zu diesem Gegenstande wieder zurückkehre, so liegt die Veranlassung dazu in der Schrift von Dr. Th. Biedent[1]): „Die Kinderernährung im Säuglingsalter“, die ich erst im Sommer vorigen Jahres kennen lernte, und in den beiden Aufsätzen von Dr. Radenhausen[2]) über Frauenmilch.

Mit den von Biedert und Radenhausen ausgesprochenen Ansichten über die Eigenschaften und Existenz des

---

[1]) Th. Biedent, die Kinderernährung im Säuglingsalter. Stuttgart 1880.

[2]) Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. phys. Chem. 1881, 5, 13 u. 272.

Caseïns in der Frauenmilch kann ich nicht übereinstimmen, und diese Ueberzeugung veranlasst mich, hier in kurzer Zusammenstellung Einiges aus meinen Milchstudien mitzutheilen, doch leider auch nur in Form einer vorläufigen Notiz, ebenso wie ich dieses der hiesigen medicinischen Gesellschaft gegenüber in der Sitzung am 22. November 1882 that.

In dieser Absicht folgen hier zuerst die Analysen von

	Frauenmilch.	Kuhmilch.		
		Milch.	Magermilch.	Rahm.
Butter	2,76	3,52	0,65	2,87
Caseïn, unlösliches	0,46	2,55	2,14	0,40
Caseïn, lösliches	0,14	0,07	0,08	
Albumin	0,94	0,38	0,32	0,06
Pepton	0,41	0,32	0,30	0,02
Zucker	3,68	3,81	3,69	0,12
Salze	0,21	0,75	74,82	14,53
Wasser	91,40	88,60		
	100,00	100,00	82,00	18,00

Diese analytischen Resultate, die durch verschiedene andere Analysen bestätigt sind, bedürfen keine weitere Erklärung, und gestützt auf dieselben, ebenso wie auf andere Beobachtungen und Untersuchungen, komme ich zu folgenden Schlüssen:

1) Frauenmilch und Kuhmilch enthalten die gleichen Eiweisssubstanzen.
2) Frauenmilch enthält weniger Eiweisssubstanzen als Kuhmilch, und insonderheit weniger Caseïn.
3) Alle in der Milch in Lösung enthaltenen Eiweisssubstanzen können durch die Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser vom ungelösten Caseïn und von der Butter getrennt werden.
4) Ein Theil des ungelösten Caseïns bildet die Hüllen der Milchkügelchen und scheidet sich im Rahm aus, der andere Theil bleibt in der Magermilch.
6) In der Frauenmilch ist auch nur ein bestimmter Theil des ungelösten Caseïns für die Hüllen zu veranschlagen.
7) Die Milchkügelchen blähen sich beim Schütteln mit Aether auf.
8) Die Verdaulichkeit einer jeden Milch steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Quantum Caseïn, das nicht zur Bildung der Hüllen gehört und sich in der Magermilch ausscheidet.
9) Aus 8. folgt, dass der Vorschlag des Dr. Biedent zur künstlichen Ernährung von Kindern im ersten Säuglingsalter nur Rahm der Kuhmilch zu verwenden, durchans richtig ist.

10) Das Caseïn der Frauenmilch, ebenso wie das der Kuhmilch zeigen immer eine saure Reaction.
11) In der Frauenmilch findet sich nur eine kleine Quantität Butter im freien Zustande.

Diese einzelnen Schlussfolgerungen hoffe ich in nächster Zeit in möglichster Ausführlichkeit zu erörtern und bleibe deswegen für jetzt nur bei den beiden letzten Schlüssen stehen, da ich durch dieselben die Angaben von Biedent und Radenhausen widerlege.

Versetzt man irgend eine Milch mit einem Ueberschuss von starkem Alkohol (98°), so erfolgt augenblicklich eine starke Fällung, die sich rasch absetzt, so dass die überstehende Flüssigkeit vollständig wasserhell wird. Lässt man das Gemenge einige Tage ruhig stehen, so scheiden sich sowohl am Boden des Gefässes, als auch an den Wänden derselben gut ausgebildete Krystalle von Milchzucker aus, die fest ansitzen. Den flockigen leichten Niederschlag kann man durch Aufrühren leicht von den Krystallen trennen, auf einem Filter sammeln, mit Alkohol auswaschen und schliesslich in einem anderen Stöpselglase zur Entfernung der Butter mit Aether behandeln. Dieses Ausziehen des Fettes durch Aether geht langsam von Statten, da sich die Butter im Niederschlage nicht im freien Zustande, sondern vorzüglich noch in den Hüllen eingeschlossen befindet. Ist schliesslich alles Fett ausgezogen, so trocknet man den Rückstand zwischen Fliesspapier an der Luft und erhält so ein weisses, mehr oder weniger lockeres Pulver, das sich an der Luft nicht weiter verändert. Dieser Niederschlag besteht aus dem Gemenge aller verschiedener Eiweisskörper der Milch, Milchzucker und Spuren anorganischer Salze, und presst man denselben nach dem Aufquellen in Wasser mit Lackmuspapier, so zeigt er eine alkalische Reaction. Unterwirft man einen derartigen Niederschlag in einer Thierblase in Chloroformwasser dem dialytischen Process, so findet man nach einiger Zeit in der Aussenflüssigkeit nicht allein die Spuren von Zucker und anorganischen Salzen, sondern auch noch das Pepton und einen Theil des Albumins, während der Rückstand in der Blase aus Caseïn mit dem Rest von Albumin besteht, der sich immer noch durch eine deutliche alkalische Reaction auszeichnet.

Der durch Alkohol erhaltene Milchniederschlag giebt beim Verbrennen und Glühen im Platintiegel unter Zutritt von Luft eine weisse Asche, die aus phosphorsaurer Kalkerde besteht.

Wenn man dagegen Milch nach gehörigem Verdünnen

mit Wasser durch Essigsäure oder Kohlensäure fällt, so erhält man einen Niederschlag, der nur aus Caseïn und Fett besteht. Sammelt man diesen Niederschlag und zieht darauf das Fett durch Aether aus, so erhält man schliesslich als Rückstand reines Caseïn, das sich stets durch eine saure Reaction auszeichnet und beim Verbrennen und Glühen im Platintiegel eine schwer verbrennliche Kohle hinterlässt, die von Phosphorsäure mit Spuren von Kalkerde durchtränkt ist.

Da nun Biedent zur Fällung von Frauenmilch immer Alkohol angewendet hatte, so ist es nach Obigem durchaus nothwendig, dass sein Caseïn eine alkalische Reaction zeigte; leider ist es aber nie reines Caseïn gewesen, und daher die falsche Auffassung der alkalischen Reaction.

Durch diese Versuche und Auseinandersetzungen wird auch die Ansicht von Radenhausen, nach welcher in der Frauenmilch kein Caseïn enthalten sein soll, widerlegt.

Was den Ausspruch von Radenhausen: „die Milchkügelchen sind zum grössten Theil freie Fettkügelchen“ betrifft, so gründet sich derselbe auf die Erscheinungen, die sich beim Schütteln von frischer Milch mit Aether herausstellen. Diese Erscheinungen sind überaus interessant, doch nicht neu, denn schon in der Sitzung vom 22. Decbr. 1878 legte ich der hiesigen kaiserlichen medicinischen Gesellschaft diesen Versuch in aller Ausführlichkeit vor, worüber auch seiner Zeit in den Protocollen berichtet worden ist.

Schüttelt man nämlich ein bestimmtes Volum, z. B. 10 Ccm. Kuhmilch mit 40 Ccm. Aether, so tritt nach einigen Augenblicken des Schüttelns ein Moment ein, wo der ganze Inhalt des Cylinders sich zu einer gallertartigen Masse verdickt, so dass man den Cylinder umdrehen kann, wobei nur wenige Tropfen von Aether herausfliessen. Diese Gallertbildung wird durch das Aufblähen der Hüllen der Milchkügelchen hervorgerufen, ohne dass dadurch ein Zerplatzen derselben und in Folge davon ein Freiwerden der Butter stattfindet. Je geringer der Fettgehalt einer Milch, um so schwächer die Gallertbildung und um so schneller sammelt sich unter der Gallertschicht die völlig entfettete Magermilch an, in der man unter dem Mikroskope keine Milchkügelchen mehr auffinden kann, und oberhalb der Gallerte Aether, der nur Spuren von Fett enthält.

Wenn man in gleicher Weise Frauenmilch mit Aether schüttelt, so sondern sich später in der Ruhe auch drei verschiedene Schichten ab: unten eine schwach opalisirende wässerige Flüssigkeit, dann nur Gallerte und zuletzt Aether, der nur kleine Antheile von Butter aufgelöst enthält. Wie-

derholt man das Schütteln und Absitzenlassen einige Male; so erreicht man bald einen Moment, wo das Volum der Gallerte nicht mehr zunimmt. Ueberlässt man dann das Ganze der Ruhe, so findet man, dass, je höher der Buttergehalt der Frauenmilch, desto bedeutender die Gallertschicht, und desto geringer das Volum der opalisirenden Flüssigkeit ist und umgekehrt. Aus dem Volumverhältniss dieser beiden Schichten kann man selbst mit einiger Sicherheit über die Güte einer Frauenmilch entscheiden, nur muss die Milch in recht frischem Zustande zum Versuch verwendet werden können. Diese Bedingung ist von Bedeutung und findet eine vollständige Erklärung in dem grösseren Gehalt an alkalisch reagirenden Verbindungen in jeder Frauenmilch. Wie bekannt, stellt sich in der Frauenmilch der Säurungsprocess viel langsamer ein, als in jeder Kuhmilch, und zwar in Folge der stärkeren Alkalinität. Je länger aber eine Frauenmilch ausserhalb des Organismus sich selbst überlassen bleibt, ohne in den Säurungsprocess einzutreten, desto mehr macht sich der Gehalt an freien Alkalien oder richtiger alkalisch reagirenden Verbindungen auf die in der Milch im unlöslichen Zustande enthaltenen Eiweisskörper geltend, indem ein Theil derselben aufgelöst wird. Zu diesen Eiweisskörpern gehören auch die Hüllen der Milchkügelchen, somit wird durch das Stehen der Milch ein Theil dieser Hüllen aufgelöst und als Folge davon ein Theil der Butter in Freiheit gesetzt, der durch Schütteln mit Aether aufgelöst und ausgezogen werden kann. Eine solche Milch enthält demnach weniger Milchkügelchen und giebt beim Schütteln mit Aether ein kleineres Volum an Gallerte.

Hierdurch erklärt es sich auch, warum nur zu oft die Bestimmung des Buttergehalts einer Frauenmilch mit Hülfe des Lactometers von Feser niedriger ausfällt, als der Buttergehalt, der sich durch die chemische Analyse unmittelbar ergiebt.

Nimmt man eine derartige Ausschüttelung von Frauenmilch mit Aether in einem Scheidetrichter vor, so kann man nach einiger Zeit des ruhigen Abstehens die opalisirende Flüssigkeit ablassen und näher untersuchen. In den meisten Fällen erhält man in einer solchen Lösung auf Zusatz von verdünnter Essigsäure eine deutliche und vollständige Fällung des aufgelösten Caseïns, das sich auf einem Filter sammeln und auswaschen lässt. Aus dem Filtrat kann man darauf das Albumin durch Kochen und später das Pepton durch eine Tanninlösung fällen.

Die im Scheidetrichter rückständige Gallerte mit dem

überschüssigen Aether kann man in einen Glaskolben abfliessen lassen und darauf der Destillation unterwerfen. Bei einer Temperatur von gegen + 40° destillirt der freie Aether vollständig über, so dass im Kolben als Rückstand die Gallerte mit kleinen Antheilen freier Butter zurückbleibt. Steigert man nun die Temperatur, so stellt sich ungefähr erst bei + 60° ein eigenthümliches Geräusch im Kolben ein, zugleich damit destilliren kleine Antheile von Aether über. Nach einiger Zeit hören alle diese Erscheinungen wieder auf und lässt man jetzt den Kolben mit dem Inhalt erkalten, so findet man in demselben eine wiederhergestellte Milch, in der man unter dem Mikroskop die unveränderten Milchkügelchen beobachten kann. Schüttelt man einen solchen Rückstand mit Aether, so erhält man die frühere Gallerte wieder, freilich nicht in so vollständigem Masse, als mit frischer Milch, da ein Theil der Hüllen durch den Einfluss des längeren Erwärmens nicht allein in einen mehr unelastischen Zustand übergegangen, sondern zum Theil zerplatzt ist.

Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn die Gallerte nach einem Zusatz von Wasser sich selbst überlassen bleibt, so dass nach und nach der Aether verdunsten kann. Man erhält dann eine wässerige Milch, in der man unter dem Mikroskope die Milchkügelchen in ursprünglicher Form wieder constatiren kann.

Um sich von dem Vorhandensein der Hüllen an den durch Aether aufgequollenen Milchkörperchen in schlagendster und einfachster Weise zu überzeugen, hat man nur nöthig, eine kleine Probe einer solchen Milchgallerte auf einem Objectglase mit einer Eosinlösung zu versetzen, nach einigen Augenblicken einen Tropfen Glycerin hinzuzugeben und dann die Probe nach dem Auflegen eines Deckgläschens unter dem Mikroskope zu betrachten. Man erblickt dann Milchkörperchen, Butterkügelchen und zwischen diesen überaus zarte zusammengefallene Hüllen in den verschiedensten Formen, die durch die Eosinlösung eine rothe Farbe angenommen haben. Oder man behandelt eine Probe der Gallerte auf dem Objectglase mit verdünnter Salpetersäure oder Molybdänsalpetersäure, wie man dieselbe zum Nachweis von Phosphorsäure anwendet, wodurch die Hüllen verdickt werden, so dass sie, unter dem Mikroskope betrachtet, überaus deutlich hervortreten.

Da ich oben die Resultate der chemischen Analyse einer Frauenmilch und Kuhmilch aufgeführt habe, so halte ich es für geboten, ganz im Allgemeinen auf den Gang solcher Analysen etwas näher einzugehen.

Ich hielt mich bei diesen Analysen durchgängig an die von Hoppe-Seyler angegebene Methode, unter Anwendung von Essigsäure und Kohlensäure, die auch für die Analysen von Frauenmilch ausreicht, wenn man nur die Ausführung des Versuchs, in Berücksichtigung des geringeren Gehaltes an Caseïn einer solchen Milch, etwas abändert.

Fällt man nämlich Kuhmilch nach gehörigem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure und Kohlensäure, so setzt sich, wie bekannt, der gebildete Niederschlag ziemlich rasch zu Boden. Nur wenn die in Untersuchung genommene Milch überaus butterreich ist, so ereignet es sich, dass einzelne Partikel des Ausgeschiedenen sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln, sich schwer zu Boden setzen und daher bei der darauf folgenden Filtration nur zu leicht auf's Filter kommen, dasselbe verstopfen, so dass die Filtration nur überaus langsam und schwierig von Statten geht.

Behandelt man in gleicher Weise Rahm, so beobachtet man, dass nach dem Zusatz von Essigsäure und dem längeren Durchleiten von Kohlensäure das Ausgeschiedene nicht zu Boden fällt, sondern im Gegentheil sich langsam auf der Oberfläche ansammelt, dort nach und nach eine dicke Schicht bildet, unter welcher eine mehr oder weniger trübe Flüssigkeit steht, die selbst nach längerer Ruhe nicht vollständig klar wird. Um eine derartige Flüssigkeit zu filtriren, muss man die mehr klare Flüssigkeit von unten ablassen, filtriren und erst zuletzt das Unlösliche auf's Filter bringen. Um dieses zu ermöglichen, gab ich die nach der Behandlung mit Essigsäure und Kohlensäure erhaltene trübe Flüssigkeit auf einen grösseren Spitztrichter, der unten durch eine Gummiröhre mit Quetschhahn geschlossen war. Es erfolgte nach und nach eine Klärung der Flüssigkeit, doch immerhin nur überaus unvollständig, so dass die Filtration anfangs langsam vor sich ging, später aber gänzlich aufhörte.

So ungenügend diese Abänderung des Versuchs für die Analyse des Rahms war, so zeigte sie sich doch für die meisten Analysen von Frauenmilch als durchaus hinreichend. Erfolgte aber auch bei diesen Analysen nach 48stündigem Stehen eine genügende Klärung der Flüssigkeit, so liess ich dieselbe mit dem Ausgeschiedenen zusammen in eine grössere Platinschale abfliessen und digerirte sie darin einige Zeit hindurch im Wasserbade. Hierbei coagulirte das Albumin, und als Folge davon klärte sich beim Abkühlen die Lösung hinreichend und liess sich gut filtriren. Der Niederschlag — Fett, Caseïn, Albumin — wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, ausgewaschen und darauf mit Aether behandelt.

Die verschiedenen Aetherauszüge wurden in bekannter Weise der Destillation unterworfen, das Fett schliesslich bei 100° getrocknet und gewogen. Das auf dem Filter rückständige Caseïn und Albumin wurden erst an der Luft, später bei 100° getrocknet und gewogen. Darauf wurde dieses Filter mit dem Niederschlage wieder auf einen Trichter gegeben, mit Wasser angefeuchtet und dann mit verdünntem Ammoniak behandelt. Die Einwirkung des Ammoniaks macht sich bald bemerkbar; der hornartig eingetrocknete Niederschlag bläht sich auf, verhindert aber dabei durchaus das Abfliessen einer klaren Lösung.

Eine derartige Behandlung des Niederschlags mit verdünntem Ammoniak wiederholt man einige Male und wäscht schliesslich das Unlösliche auf dem Filter mit reinem Wasser aus. Auf dem Filter bleibt das Albumin zurück, während das Caseïn in Ammoniak gelöst im Filtrat enthalten ist. Das Filter mit dem Albumin trocknet man bei 100° und bestimmt das Gewicht derselben, das von dem früheren abgezogen, als Unterschied die Quantität des Caseïns ergiebt. Will man aber das Caseïn auch noch direct bestimmen, so dampft man die ammoniakalische Lösung desselben in einem tarirten Platintiegel zur Trockne und wägt den Rückstand, der aus reinem Caseïn besteht, das nach dem Aufweichen in Wasser eine deutliche saure Reaction besitzt. Dieses Verhalten des bei 100° getrockneten Caseïns und Albumins zu Ammoniak giebt ein sicheres Mittel an die Hand, um die Gegenwart desselben, gleichviel in welchem Gemenge, mit aller Sicherheit nachzuweisen.

Mit dieser Reaction kann man dann noch das verschiedenartige Verhalten beider Körper zur Aetzkalilösung verbinden. Das bei 100° getrocknete Caseïn, ebenso wie das Albumin lösen sich in verdünnter Kalilösung unter Entwickelung von Ammoniak auf; das Albumin nur bedeutend langsamer. Erwärmt oder kocht man einige Minuten eine solche Lösung und übersättigt sie nach dem Erkalten mit Essigsäure, so erfolgt in beiden Lösungen eine starke Fällung. In der Albuminlösung zeigt sich aber dabei augenblicklich eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, eine Erscheinung, die sich bei einer Auflösung von reinem Caseïn nie einstellen darf.

Hiermit schliesse ich diese Mittheilung und behalte mir vor, in kürzester Zeit noch ausführlicher über meine Milchstudien zu berichten.

Tiflis, 20. Januar 1883.

Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin;

von

H. Ost.

Zweite Abhandlung.[1]

Die Pyromekonsäure, $C_5H_4O_3$, durch Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure aus der Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, gewonnen, liefert zwei isomere stickstoffhaltige Verbindungen von der Zusammensetzung $C_5H_5NO_3$, die Amidopyromekonsäure und die Pyromekazonsäure, welche in meiner ersten Abhandlung beschrieben worden sind. Amidopyromekonsäure, $C_5H_2(NH_2)O_2.OH$, erhält man als Hauptprodukt der Reduction von Nitropyromekonsäure mit Zinn und Salzsäure, die Pyromekazonsäure dagegen wurde gewonnen aus Nitrosopyromekonsäure, $C_5H_3(NO)O_3$. Diese Nitrosoverbindung nimmt in Berührung mit wässeriger schwefliger Säure zwei Wasserstoffatome auf, unter Bildung von Oxypyromekazonsäure, $C_5H_5NO_4$, welche letztere dann durch weitere Reduction, nach mehrtägigem Behandeln mit Zinn und Salzsäure, ein Atom Sauerstoff verliert und in Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$, übergeht:

$C_5H_4O_3$	Pyromekonsäure,
$C_5H_3NO_4$	Nitrosopyromekonsäure,
$C_5H_5NO_4$	Oxypyromekazonsäure,
$C_5H_5NO_3$	Pyromekazonsäure.

Nachdem weitere Versuche gezeigt hatten, dass Pyromekazonsäure auch aus Nitropyromekonsäure neben Amidopyromekonsäure stets gleichzeitig in geringer Menge entsteht

---

[1]) Erste Abhandlung: Ueber die Pyromekonsäure, dies. Journ. **19**, 177.

Die beträchtlichen Mengen Mekonsäure, welche zu dieser Arbeit erforderlich waren, verdanke ich wiederum der Freundlichkeit der Herren T. u. H. Smith u. Co. und G. Delitsch in Edinburgh.

(obgleich die Nitroverbindung ein durchaus einheitlicher Körper ist), war zu vermuthen, auch die Pyromekazonsäure könne eine Amidopyromekonsäure sein, wie die isomere. Diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt, die Pyromekazonsäure hat wesentlich andere chemische Eigenschaften, sie ist, wie unten nachgewiesen werden wird, eine Dioxyverbindung, $C_5\dot{H}_3NO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, das Substitutionsprodukt eines hypothetischen Körpers von der Zusammensetzung C_5H_5NO, welchen ich Pyridon nenne, worin der Stickstoff in eigenthümlicher, besonders fester Verbindung enthalten ist.

I. Derivate des Pyridons, C_5H_5NO.

Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3 = C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

Die Pyromekazonsäure wird am besten dargestellt aus Oxypyromekazonsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure. Kocht man die Oxyverbindung mit wässeriger destillirter Jodwasserstoffsäure in mässigem Ueberschuss einige Stunden am Rückflusskühler, so ist die Reduction glatt vollzogen. Man entfernt das Jod durch Destillation im Dampfstrome, die Jodwasserstoffsäure durch Eindampfen und versetzt den Rückstand mit essigsaurem Ammon; es scheidet sich dann die Pyromekazonsäure, welche sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure verbindet, nahezu vollständig in braunen Krystallen ab; sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle leicht rein erhalten. Die Säure krystallisirt in sehr schön ausgebildeten rhombischen (nahezu quadratischen) Täfelchen mit charakteristischer Streifung parallel der längeren Achse, an den kürzeren Achsenenden häufig abgestumpft; sie ist schwierig ganz farblos zu erhalten, in der Regel ist sie in Folge ihrer leichten Oxydirbarkeit schwach röthlich gefärbt. Sie löst sich leicht in concentrirten Säuren, wie in Alkalien; während sie bei Gegenwart von Säuren sehr beständig ist, erleidet sie bei Gegenwart von Basen ausserordentlich rasch Oxydation durch den

Sauerstoff der Atmosphäre, was besonders bei dem Barytsalz beobachtet werden kann. Mit Chlorbarium und etwas Ammoniak versetzt, giebt sie einen anfangs ziemlich farblosen Niederschlag, der bei Luftzutritt rasch eine kornblumenblaue Färbung annimmt, eine Reaction, wodurch die geringsten Mengen Pyromekazonsäure nachgewiesen werden können. Ihre Blaufärbung durch Eisenoxydsalze und andere Reactionen sind schon früher beschrieben worden.[1])

Was die Ausbeute betrifft, so wurden aus 5 Kilo roher Mekonsäure etwa 250 Grm. Pyromekonsäure, und aus dieser 30 Grm. reine Pyromekazonsäure gewonnen.

Brompyromekazonsäure, $C_5H_2BrNO(OH)_2$. Pyromekazonsäure, fein gepulvert in abgekühltem Wasser suspendirt, absorbirt zugetropftes Brom sofort, sie geht in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich Monobrompyromekazonsäure krystallinisch aus. Dieselbe ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in conc. Salzsäure, woraus sie als salzsaures Salz in langen, derben Nadeln krystallisirt, welche beim Uebergiessen mit Wasser, oder bei 100° die Salzsäure verlieren. Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid, Silberlösung und ammoniakalischer Chlorbariumlösung dieselben Reactionen wie Pyromekazonsäure.

Br	gefunden	38,5 %,	berechnet	38,8 %.
N	„	6,6 „	„	6,8 „

Mehr als ein Mol. Brom erzeugt aus Pyromekazonsäure viel Oxalsäure.

Diacetylpyromekazonsäure, $C_5H_3NO(OC_2H_3O)_2$. Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit auf 150° oder auf 200° erhitzt, giebt Pyromekazonsäure eine Diacetylverbindung. Der Röhreninhalt wird abgedampft und der abgepresste Rückstand aus Essigsäureanhydrid oder absol. Alkohol umkrystallisirt. Diacetylpyromekazonsäure krystallisirt in kleinen Prismen, über Schwefelsäure getrocknet schmilzt sie bei 153°—155°, sie giebt keine Eisenreaction;

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 207.

durch Eindampfen mit Wasser, rascher mit Salzsäure, wird sie in Pyromekazonsäure zurückverwandelt.

Analyse:

1) 0,325 Grm. Substanz gaben 0,6075 Grm. CO_2 u. 0,1325 Grm. H_2O.
2) 0,246 „ „ „ 0,4595 „ „ „ 0,102 „ „
3) 0,652 „ „ „ 41 Ccm. N bei 25° und 753 Mm. Bar.

Berechnet für $C_9H_9NO_5$.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C	=	51,18 %	50,98	50,94	—
H	=	4,27 „	4,53	4,61	—
N	=	6,63 „	—	—	6,95

Pyromekazon, $C_5H_3NO.O_2$. Die Pyromekazonsäure, welche bezüglich ihres Verhaltens gegen Eisenchlorid und ihrer leichten Oxydirbarkeit in alkalischer Lösung an die mehrwerthigen Phenole erinnert, gleicht in der That speciell dem Hydrochinon durch die weitere Eigenschaft, bei vorsichtig geleiteter Oxydation in eine chinonartige Verbindung, das Pyromekazon, überzugehen. (Die mit Pyromekazonsäure isomere Amidopyromekonsäure giebt kein derartiges Oxydationsprodukt.)

$$C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + O = C_5H_3NO.O_2 + H_2O.$$

Pyromekazonsäure Pyromekazon.

Zu sehr fein gepulverter, in absolutem Aether suspendirter Pyromekazonsäure wird unter Umschütteln und Abkühlen tropfenweise die gleiche Gewichtsmenge Salpetersäurehydrat eingetragen. Wenn sich nach mehrstündigem Stehen der suspendirte Körper schön ziegelroth gefärbt hat, ist die Oxydation, welche sich sehr glatt vollzieht, vollendet; man filtrirt ab, wäscht mit absolutem Aether aus und trocknet über Schwefelsäure. Der neue Körper, das Pyromekazon, dessen ziegelrothe Farbe beim Stehen über Schwefelsäure missfarbig und heller wird, ist in Aether unlöslich wie die Pyromekazonsäure, aber in Wasser, auch in kaltem, sehr leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Chlorbarium und Ammoniak bei Luftzutritt einen carminrothen Niederschlag.

Aus dem Verhalten gegen Eisenchlorid darf man den Schluss ziehen, dass Pyromekazon kein Hydroxyl mehr enthält, denn alle bis jetzt untersuchten stickstofffreien und stickstoffhaltigen Hydroxylderivate der Mekonsäure geben eine intensive Eisenreaction; es sind also die beiden Hydroxylwasserstoffatome der Pyromekazonsäure, welche, gerade wie vom Hydrochinon, bei der Oxydation abgegeben werden.

Pyromekazon krystallisirt gut nur aus Alkohol, und zwar aus Aethylalkohol in farblosen Nädelchen von der Zusammensetzung $C_5H_3NO_3 + C_2H_5.OH$, welche in warmem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwerer löslich sind.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Doppelverbindung $C_5H_3NO_3 + C_2H_6O$:

0,2115 Grm. Subst. gaben 0,3785 Grm. CO_2 u. 0,105 Grm. H_2O.
0,3555 „ „ „ 26,3 Ccm. N bei 19,5° u. 751 Mm. Bar.

Berechnet für $C_7H_9NO_4$.			Gefunden.
C	=	49,12 %	48,81 %
H	=	5,26 „	5,52 „
N	=	8,19 „	8,38 „

Aus absolutem Methylalkohol krystallisirt Pyromekazon ebenfalls in farblosen Nädelchen von der Zusammensetzung $C_5H_3NO_3 + CH_3.OH$.

Analyse:

0,4985 Grm. Substanz gaben 0,834 Grm. CO_2 und 0,204 H_2O.
0,681 „ „ „ 50,7 Ccm. N bei 20,5° u. 749 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_7NO_4$.			Gefunden.
C	=	45,86 %	45,63 %
H	=	4,46 „	4,55 „
N	=	8,92 „	9,03 „

Beide Doppelverbindungen verlieren beim längeren Stehen über Schwefelsäure allmählich an Gewicht; rasch beim Erhitzen, wobei der Alkohol fortgeht und braunrothes, partiell zersetztes Pyromekazon zurückbleibt. Sie geben dieselben Reactionen wie das freie Pyromekazon, der Alkohol spielt also nur die Rolle von Krystallalkohol. Durch Kochen mit Alkohol, rascher mit Wasser, wird das sehr unbeständige Pyromekazon unter Bildung brauner amorpher Produkte

rasch zerstört; beim Erhitzen für sich verpufft es schwach. Charakteristisch ist die Wirkung des Pyromekazons auf die Epidermis. Bringt man eine wässerige Lösung desselben auf die Epidermis, so färbt sich diese nach kurzer Zeit intensiv schmutzig violett, ähnlich wie mit Benzochinon, und die ursprünglich geruchlose Substanz verbreitet dabei einen starken, höchst unangenehmen, entfernt an Jod erinnernden Geruch.

Wie Benzochinon durch Reductionsmittel, schon durch wässrige schweflige Säure, leicht wieder in Hydrochinon zurückverwandelt werden kann, so auch Pyromekazon, und zwar noch leichter als Benzochinon. Versetzt man eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Pyromekazon mit Eisenchlorid, so bleibt die Mischung farblos; fügt man aber einen Tropfen wässrige schweflige Säure hinzu, so tritt nach wenigen Augenblicken, beim Erwärmen sofort, die intensive blaue Eisenreaction der Pyromekazonsäure ein; ist die Lösung concentrirter, so scheiden sich alsbald reichliche Mengen der farblosen, in Wasser schwer löslichen Pyromekazonsäure aus.

Nitropyromekazon, $C_5H_2(NO_2)NO.O_2+H_2O$. Wenn Pyromekazonsäure, statt in Aether, in 10 Thln. Eisessig suspendirt und unter guter Abkühlung Salpetersäurehydrat, mit etwas Eisessig verdünnt, hinzugetropft wird, so tritt unter Entwickelung von Kohlensäure und anderen Gasen ebenfalls zunächst Bildung von rothem Pyromekazon ein; mit mehr Salpetersäure geht aber der Körper allmählich in Lösung, und nach längerem Stehen scheiden sich fast farblose, compacte Prismen von Nitropyromekazon ab von der Zusammensetzung $C_5H_2(NO_2)NO.O_2 + H_2O$. Ueber Kalk getrocknet und analysirt gaben sie folgende Zahlen:

1) 0,2865 Grm. Subst. gaben 0,3335 Grm. CO_2 u. 0,067 Grm. H_2O.
2) 0,324 „ „ „ 0,375 „ „ „ 0,069 „ „
3) 0,4405 „ „ „ 55,7 Ccm. N bei 20° u. 750 Mm. Bar.

Berechnet für $C_5H_4N_2O_6$.		Gefunden. 1.	2.	3.
C	= 31,92 %	31,75	31,57	—
H	= 2,13 „	2,60	2,37	—
N	= 14,89 „	—	—	14,8

Durch Erhitzen auf 100° verliert die Verbindung reichlich Wasser, wird aber gleichzeitig zersetzt; sie zerlegt sich schon beim Stehen an der Luft, ebenso durch Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Reaction.

In Wasser ist Nitropyromekazon leicht löslich; erwärmt man die Lösung gelinde oder lässt einige Minuten in der Kälte stehen, so beginnt eine lebhafte Gasentwickelung und zugleich scheiden sich gelbe Krystallblättchen aus; die Reaction verläuft gemässigt und unter schwacher Wärmeentwickelung. Das Gas ist reine Kohlensäure und die gelben Krystalle bestehen aus

Nitropyromekazonsäure, $C_5H_2(NO_2)NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Das Nitropyromekazon ist durch das Wasser reducirt worden, es hat zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, während der Sauerstoff des Wassers einen Theil der Verbindung zu Kohlensäure oxydirt hat. 2,4 Grm. Nitropyromekazon gaben etwa 120 Ccm. reines Kohlensäuregas und 0,33 Grm. Nitropyromekazonsäure. Glatt, ohne Gasentwickelung, verläuft die Reduction des Chinons mit wässeriger schwefliger Säure; 1,3 Grm. Nitropyromekazon, in Wasser gelöst, schieden, mit schwefliger Säure gelinde erwärmt, 1 Grm. reine Nitropyromekazonsäure ab.

Nitropyromekazonsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in goldgelben Blättchen, welche sich bei 100° nicht verändern, auch gegen heisses Wasser ziemlich beständig sind. Mit Eisenchlorid giebt sie eine stark blutrothe Färbung.

Analysen:

1) 0,2860 Grm. Subst. gaben 0,364 Grm. CO_2 u. 0,066 Grm. H_2O.
2) 0,267 „ „ „ 0,3415 „ „ „ 0,0615 „ „
3) 0,317 „ „ „ 45,1 Ccm. N bei 20° und 750 Mm. Bar.

Berechnet für $C_5H_4N_2O_5$.		Gefunden.	
	1.	2.	3.
C = 34,88 %	34,71	34,54	—
H = 2,32 „	2,56	2,56	—
N = 16,28 „	—	—	16,06

Nitropyromekazonsäure reagirt stark sauer und bildet krystallisirende Salze. Das Natronsalz, $C_5H_3N_2O_5Na$, durch Auflösen der Säure in 1 Aeq. Sodalösung erhalten, krystallisirt leicht in breiten, gelben, wasserfreien Nadeln, die sich beim Eindampfen mit Wasser langsam zersetzen.

Pyromekazonhydrat (?). Eine kalte wässerige Lösung von Pyromekazon setzt beim längeren Stehen, nach 1—2 Tagen, kleine glänzende Octaëder auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes ab, welche in Wasser schwer löslich sind. Da denselben zugleich braune Zersetzungsprodukte beigemengt sind und Lösungsmittel die Krystalle nicht lösen oder sie zersetzen, so konnte ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Nach der Analyse zweier ziemlich reiner Präparate scheint der Körper nach der Formel $C_5H_5NO_4$ zusammengesetzt, also durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser aus dem Pyromekazon hervorgegangen zu sein.

Gefunden: C = 40,15 und 40,42 (ber. 41,96 %); H = 3,97 und 4,17 (ber. 3,5); N = 9,5 (ber. 9,8 %).

Mit dem Pyromekazon hat diese Verbindung nichts mehr gemein, als die leichte Zersetzlichkeit.

Die Untersuchung der Pyromekazonsäure musste hier leider abgebrochen werden, weil sich ihrer Darstellung aus der kostbaren Pyromekonsäure unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg stellten. Es wurde nun versucht, aus der leichter zu beschaffenden Komensäure, welche um 1 Mol. Kohlensäure reicher ist, als Pyromekonsäure, analoge stickstoffhaltige Körper zu gewinnen.

Die Komensäure, $C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ in eine Nitrosoverbindung überzuführen, wie die Pyromekonsäure, hat nicht gelingen wollen; Herr Dr. Reibstein, welcher in Kolbe's Laboratorium die Komensäure einem eingehenden Studium unterworfen hat[1]), fand, dass sich der Komensäureäther nitriren, dass sich Nitrokomensäureäther zu Amidokomensäure

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 276.

reduciren lässt, erhielt aber auf diesem Wege keine der Pyromekazonsäure analoge Verbindung. Dagegen stellte sich heraus, dass ein anderes, schon lange bekanntes stickstoffhaltiges Derivat der Komensäure, die sogenannte Komenaminsäure, $C_6H_5NO_4$, zur Pyromekazonsäure in nächster Beziehung steht.

Nach der Beobachtung von How aus dem Jahre 1851[1]) geht Komensäure durch Kochen mit Ammoniak ziemlich glatt in Komenaminsäure über, eine Säure, welche nicht, wie ihr Entdecker glaubte, eine Aminsäure, sondern wie Reibstein gezeigt hat, eine einbasische Oxysäure ist, deren Stickstoff das Radical sehr fest gebunden enthält.

$$\underset{\text{Komensäure}}{C_5H_2O_2\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.} + NH_3 = \underset{\text{Komenaminsäure}}{C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.} + H_2O.$$

Auf dieselbe Weise entsteht eine

Oxykomenaminsäure, $C_5H_2NO\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix}\right.$,

durch Erhitzen von Oxykomensäure mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 150° [2]):

$$\underset{\text{Oxykomensäure}}{C_5HO_2\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix}\right.} + NH_3 = \underset{\text{Oxykomenaminsäure}}{C_5H_2NO\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix}\right.} + H_2O.$$

Oxykomenaminsäure, eine einbasische Dioxysäure, ist nun nichts anderes als carboxylirte Pyromekazonsäure; bei ihrer Darstellung wird durch das Ammoniak stets partiell Kohlensäure abgespalten, namentlich wenn über 150° erhitzt wird; nach dem Auställen der Oxykomenaminsäure durch Salzsäure finden sich beträchtliche Mengen salzsaure Pyromekazonsäure in den Mutterlaugen, woraus durch Eindampfen und Mischen mit essigsaurem Ammon leicht reine Pyromekazonsäure gewonnen wird:

$$\underset{\text{Oxykomenaminsäure}}{C_5H_2NO\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Pyromekazonsäure}}{C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + CO_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 65.
[2]) Reibstein, dies. Journ. [2] **24**, 290.

Immerhin ist die Darstellung der Pyromekazonsäure auch nach diesem Verfahren umständlich und wenig ergiebig, weil sich Oxykomensäure aus Bromkomensäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure[1]) wohl in kleinen Portionen, bis zu 25 Grm., leicht und reichlich, in grösseren aber nur unter bedeutenden Verlusten, wegen eintretender Verharzung herstellen lässt.

Beispiel. 500 Grm. Komensäure in Partieen von je 50 Grm. mit 1 Mol. Brom und Wasser geschüttelt, gaben 535 Grm. reine Bromkomensäure; davon wurden je 25 Grm. mit ca. 5 Ccm. conc. Salzsäure und dem mehrfachen Volum Wasser eine Stunde gekocht, dann auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft. Die Oxykomensäure reinigt man durch Umkrystallisiren ihres schwer löslichen Ammonsalzes und erhitzt letzteres mit conc. wässrigem Ammoniak einige Stunden auf 150°—160°. Es wurden gewonnen 40 Grm. Oxykomensäure, 40 Grm. Oxykomenaminsäure und 14 Grm. Pyromekazonsäure.

Theoretisch bemerkenswerth ist die Bildung von Oxykomenaminsäure direct aus Komenaminsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in schwefelsaurer Lösung:

$$\underset{\text{Komenaminsäure}}{C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + O = \underset{\text{Oxykomenaminsäure}}{C_5H_2NO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}}$$

Löst man Komenaminsäure in verdünnter Schwefelsäure und trägt langsam festes übermangansaures Kali ein, so krystallisirt nach längerem Stehen etwas Oxykomenaminsäure aus, während sich in den Mutterlaugen viel Oxalsäure befindet.

Oxykomenaminsäure gleicht in ihrem chemischen Verhalten durchaus der Pyromekazonsäure; sie giebt dieselbe blaue Färbung mit Eisenchlorid und besonders auch den blauen Niederschlag mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung bei Luftzutritt, wie in der Abhandlung von Reibstein schon mitgetheilt worden ist; ferner mit Natronlauge eine blaugrün fluorescirende Flüssigkeit.

Bromoxykomenaminsäure, $C_5HBrNO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases} + 2H_2O$. Oxykomenaminsäure, mit kaltem Wasser angerührt,

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 440.

absorbirt zugetropftes Brom sofort; wenn 1—2 Moleküle Brom zugesetzt sind, ist die Säure gelöst, und nach einiger Zeit krystallisirt Bromoxykomenaminsäure aus. Dieselbe Säure, aber in viel geringerer Menge, erhält man auf gleiche Weise aus Komenaminsäure mit 2 Mol. Brom.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in haarfeinen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Analyse:

0,316 Grm. gaben 0,2916 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.
0,460 „ „ 0,2995 „ AgBr.
0,342 „ verloren bei 120° 0,042 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_6H_4BrNO_5 + 2H_2O$.		Gefunden.
C	= 25,17 %	25,17 %
H	= 2,80 „	2,94 „
Br	= 27,97 „	27,7 „
$2H_2O$	= 12,6 „	12,3 „

Bromoxykomenaminsäure giebt noch in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silber, auch ohne Ammoniak, sofort einen Niederschlag von metallischem Silber, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die mit mehr Eisenoxydlösung in grün und gelbroth übergeht; mit ammoniakalischem Chlorbarium einen anfangs farblosen, dann bei Luftzutritt rasch sich blaugrün färbenden Niederschlag. Ohne Ammoniak entsteht mit Chlorbarium ein farbloser Niederschlag des neutralen Barytsalzes, welches aus viel heissem Wasser in Wärzchen krystallisirt und luftbeständig ist.

Mehrfache Versuche, das Brom dieser Säure durch Hydroxyl zu ersetzen, um vielleicht zu einer carboxylirten Oxypyromekazonsäure (S. 257) zu gelangen, sind bisher erfolglos gewesen.

Die Analogie zwischen Oxykomenaminsäure und Pyromekazonsäure zeigt sich am deutlichsten durch ihre leichte Umwandlung in eine dem Pyromekazon entsprechende

Azoncarbonsäure, $C_5H_2NO\left\{\begin{matrix}O_2\\COOH\end{matrix}\right. + 2H_2O$. Man stellt diese Verbindung dar durch Zutropfenlassen von 1 Thl. Salpetersäurehydrat zu 1 Thl. fein gepulverter, in absolutem

Aether suspendirter Oxykomenaminsäure. Man lässt über Nacht in kaltem Wasser stehen, filtrirt von der röthlich gefärbten Substanz ab, wäscht mit Aether aus und krystallisirt vorsichtig aus lauwarmem Wasser oder aus Eisessig um; aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich die Azoncarbonsäure in orangerothen Täfelchen mit 2 Mol. Wasser ab.

Analyse:

1) 0,3475 Grm. (aus Wasser umkryst.) lufttrocken, gaben 0,449 Grm. CO_2 und 0,1125 Grm. H_2O.

0,360 Grm. gaben 21,2 Ccm. N bei 9° und 741 Mm. Bar.

2) 0,256 Grm. (aus Eisessig kryst.) gaben 0,327 Grm. CO_2 und 0,0823 Grm. H_2O.

0,2335 Grm. gaben 14 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_3NO_5 + 2H_2O$.	Gefunden. 1.	2.
C = 35,12 %	35,24	34,84
H = 3,41 „	3,60	3,57
N = 6,81 „	6,90	6,94

Auf 100° erhitzt, verlieren die Krystalle rasch an Gewicht (ca. 18 %, berechnet für $2H_2O = 17,6$ %), nehmen dann langsam weiter ab unter Zersetzung.

Die Azoncarbonsäure löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol, etwas schwerer in Eisessig, nicht in Aether; sie färbt die Epidermis ähnlich wie Pyromekazon und ist etwas beständiger als dieses. Die wässerige Lösung giebt keine Reaction mit Eisenchlorid; setzt man aber schweflige Säure zu, so tritt sofort die blaue Eisenfärbung der Oxykomenaminsäure ein; aus nicht zu verdünnten Lösungen scheidet sich diese nach Zusatz von schwefliger Säure in wenigen Augenblicken in reichlicher Menge krystallinisch aus. Die Reduction findet partiell schon durch blosses Wasser statt, wie beim Nitropyromekazon (S. 263), wobei jedoch der grösste Theil der Substanz verharzt wird.

Komenaminsäure, $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Aus der Umwandlung der Oxykomenaminsäure in Pyromekazonsäure geht hervor, dass auch die Komenaminsäure

derselben Körperklasse angehört, und da sich letztere Säure verhältnissmässig leicht gewinnen lässt, so war diese für weitere Versuche die geeignetste Verbindung. Aus 1 Pfd. Komensäure gewinnt man durch 1—2 tägiges Kochen mit wässerigem Ammoniak in offenen Schalen etwa 200 Grm. Komenaminsäure, welche aus dem niederfallenden Ammonsalz durch Zersetzen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit eisenfreier Thierkohle mit der grössten Leichtigkeit rein und farblos erhalten wird.

Die Komenaminsäure ist eine sehr beständige Verbindung; während Pyromekazonsäure und auch die Oxykomenaminsäure durch Basen so leicht Zersetzung erleiden, wird Komenaminsäure durch Kochen mit Alkalien nicht im mindesten angegriffen und keine Spur Ammoniak entweicht; schmelzendes Kali dagegen zersetzt bei hoher Temperatur die Komenaminsäure und wandelt fast ihren ganzen Stickstoff in Cyan um. Ihre Salze, auch die basischen, sind beständig; mit ammoniakalischem Chlorbarium giebt sie keine blaue, sondern eine weisse Fällung des basischen Barytsalzes, welches sich erst nach langem Stehen schwach grünlich färbt. Dieses basische Barytsalz, $C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right\}Ba$, bildet sich in kleiner Menge schon beim Digeriren von Komenaminsäure mit kohlensaurem Baryt; das Hydroxyl der Komenaminsäure besitzt also noch stärker saure Eigenschaften als das Hydroxyl der aromatischen Oxysäuren.

Mit conc. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure kann Komenaminsäure auf über 200° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, erst bei 250° fängt sie an Kohlensäure abzuspalten (s. u.). Durch Salpetersäure wird sie beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung von Blausäure und Oxalsäure zersetzt. Uebermangansaures Kali oxydirt sie in schwefelsaurer Lösung zu Oxykomenaminsäure (S. 266) resp. Oxalsäure; Oxalsäure entsteht auch vorwiegend bei der Einwirkung von Bromwasser, während daneben geringe Mengen von Bromoxykomenaminsäure gebildet werden (S. 267).

Durch Erhitzen von Komenaminsäureäther mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 220° entsteht eine flüssige Acetylverbindung, welche sehr unbeständig ist; daneben in geringer Menge ein fester, aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_3$, hervorgegangen aus Komenaminsäureäther durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser:

$$C_5H_3NO \begin{cases} OH \\ COOC_2H_5 \end{cases} = C_8H_7NO_3 + H_2O.$$

Der Körper schmilzt bei 261°, ist in Wasser fast unlöslich, scheint sehr beständig zu sein und zur Komenaminsäure nicht mehr in naher Beziehung zu stehen. Ob die Bildung dieses Anhydrids analog ist der Wasserabspaltung so vieler aromatischer Orthoverbindungen, bleibt vorläufig dahingestellt.

Analyse:

0,2675 Grm. Subst. gaben 0,5683 Grm. CO_2 und 0,106 Grm. H_2O.
0,2525 „ „ „ 18,4 Ccm. N bei 10° u. 761 Mm. Bar.

Berechn. für $C_8H_7NO_3$.			Gefunden.
C	=	58,18 %	57,94 %
H	=	4,24 „	4,40 „
N	=	8,48 „	8,74 „

Pyrokomenaminsäure, $C_5H_4NO.OH + H_2O$.

Komenaminsäure erleidet durch rauchende wässerige oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure über 250° Veränderung, welche darin besteht, dass 1 Mol. Kohlensäure abgespalten und Pyrokomenaminsäure gebildet wird. Diese Verbindung, deren Darstellung durch Reduction der Pyromekazonsäure nicht hatte gelingen wollen, enthält ein Atom Sauerstoff weniger als letztere, und steht zu ihr in der nämlichen Beziehung wie Phenol zum Hydrochinon.

Man erhitzt Komenaminsäure mit stärkster wässeriger Jodwasserstoffsäure drei Tage lang auf 270°, destillirt den Röhreninhalt mit Wasserdampf, um das durch die hohe Temperatur abgeschiedene Jod zu entfernen, und verdampft zur Trockne; auf Zusatz von Wasser zum Rückstand scheidet

sich erst noch unveränderte Komenaminsäure ab, aus den mit essigsaurem Ammon versetzten Mutterlaugen dann die viel leichter lösliche Pyrokomenaminsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Der Process verläuft glatt, Abspaltung von Stickstoff oder Reduction, oder Bildung kohliger Zersetzungsprodukte findet dabei nicht statt. Rauchende Brom- oder Chlorwasserstoffsäure wirken wie Jodwasserstoff, aber langsamer.

Pyrokomenaminsäure krystallisirt aus Wasser in starken, farblosen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, welches über Schwefelsäure fortgeht.

Analyse:

1) 0,236 Grm. Subst. gaben 0,470 Grm. CO_2 u. 0,103 Grm. H_2O.
2) 0,2435 „ „ „ 0,4815 „ „ „ 0,1042 „ „
3) 0,297 „ „ „ 31,3 Ccm. N bei 8° u. 760 Mm. Bar.
4) 1,0013 „ verloren bei 100° 0,142 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_5H_5NO_2$.		Gefunden. 1.	2.	3.
C	= 54,05 %	54,35	53,93	—
H	= 4,50 „	4,85	4,75	—
N	= 12,61 „	—	—	12,72
H_2O	= 13,95 „		14,18 % H_2O.	

Die Pyrokomenaminsäure löst sich ziemlich leicht in Wasser und heissem Alkohol, nicht in Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, zersetzt sich über 250°, ohne zu schmelzen, giebt mit Eisenchlorid dieselbe intensive violette Färbung wie Komenaminsäure; sie reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Alkalien, scheint sich damit aber nicht zu krystallisirenden Salzen zu verbinden. Leicht vereinigt sie sich mit Säuren. Bromwasserstoff-Pyrokomenaminsäure, $C_5H_5NO_2.HBr$, krystallisirt in Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und sich daraus unverändert umkrystallisiren lassen (Br gef. 41,51, ber. 41,67).

Ein Versuch, aus der mit 1 Mol. Natronlauge zur Trockne eingedampften Pyrokomenaminsäure mittelst eingeleiteter Kohlensäure Komenaminsäure zu regeneriren, analog der

Synthese von Salicylsäure aus Phenolnatron, ergab, dass sich hier die Kohlensäure nicht addirt.

Von den im Vorstehenden beschriebenen stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Pyromekonsäure und Komensäure:

$C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Pyromekazonsäure[1])

$C_5H_2NO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix}\right.$ Oxykomenaminsäure

$C_5H_3NO.O_2$ Pyromekazon

$C_5H_2NO\left\{\begin{matrix}O_2\\COOH\end{matrix}\right.$ Azoncarbonsäure

$C_5H_4NO.OH$ Pyrokomenaminsäure

$C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$ Komenaminsäure[1])

sind besonders bemerkenswerth das chinonartige Pyromekazon und die entsprechende Azoncarbonsäure. Noch ein anderes „Chinon“ findet sich unter den stickstoffhaltigen Derivaten der Mekonsäure, nämlich die Nitrosopyromekonsäure, $C_5H_3(NO)O_3$. Dieser Körper, welcher beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure als Doppelverbindung mit Pyromekonsäure, $C_5H_3NO_4 + C_5H_4O_3$, in gelben Kryställchen ausfällt, nimmt, wie früher mitgetheilt[2]), mit wässeriger schwefliger

[1]) Diese bisher gebrauchten empirischen Namen, welche die Entstehung und die Geschichte der Verbindungen enthalten, sollen einstweilen, bis zur vollständigen Klarlegung ihrer chemischen Constitution, beibehalten werden.

[2]) Dies. Journ. 19, 198. Diese gelbe Doppelverbindung, $C_5H_3NO_4 + C_5H_4O_3 = C_{10}H_7NO_7$, Nitrosodipyromekonsäure genannt, setzt sich nach mehrmonatlichem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen partiell in eine isomere Verbindung um, welche aus heissem Wasser in farblosen haarfeinen Nädelchen krystallisirt und darin schwer löslich ist. Sie enthält 2 Mol. Wasser, die bei 100° fortgehen, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkle schmutzige Färbung und scheidet aus Silberlösung sofort metallisches Silber ab. Aus diesem Körper lässt sich keine Pyromekonsäure mehr abspalten, er ist überhaupt ziemlich beständig und gehört vielleicht einer polymeren Pyromekonsäure an.

Säure zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Oxypyromekazonsäure, $C_5H_5NO_4$, deren chemischer Charakter ganz mit dem der Pyromekazonsäure übereinstimmt. Auch bei dieser Nitrosopyromekonsäure ist die Neigung, Wasserstoff zu binden, so gross, dass sie Wasser zu zersetzen vermag, eine Eigenschaft, welche dem Benzochinon nur in geringem Grade zukommt. Warum die Pyromekonsäure selbst den Charakter eines Chinons nicht besitzt, ferner ob die Nitrosopyromekonsäure wirklich eine Nitrosoverbindung ist, und wie daraus Pyromekazonsäure mit so fest gebundenem Stickstoff hervorgeht — das sind Fragen, welche durch weitere Versuche beantwortet werden müssen. Jedenfalls ist der Stickstoff von Einfluss auf die Chinonbildung, denn die stickstofffreie Oxykomensäure wird nicht durch Salpetersäure zu einem Chinon oxydirt, obgleich sie dieselben beiden Hydroxyle enthält, wie die Oxykomenaminsäure.

Die beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen können betrachtet werden als Substitutionsprodukte eines hypothetischen Körpers von der Zusammensetzung C_5H_5NO, für welchen ich den Namen Pyridon vorschlage. Diese Pyridonderivate gleichen in ihrem chemischen Charakter den Benzolderivaten, die Pyromekazonsäure verhält sich wie Hydrochinon und ist ohne Zweifel eine den aromatischen Paraverbindungen analog constituirte Substanz; in beiden Fällen wird die Bildung von Chinonen ein und denselben, uns noch unbekannten Grund haben. Komenaminsäure ist

---

Analyse:

0,2483 Grm. Subst. gaben 0,3765 Grm. CO_2 und 0,0885 Grm. aq.
0,4415 „ „ „ 18 Ccm. N bei 14° und 750 Mm. Bar.
0,480 „ „ verloren 0,059 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_7 + 2H_2O$.		Gefunden.
C	= 41,52 %	41,35 %
H	= 3,81 „	3,96 „
N	= 4,84 „	4,73 „
$2H_2O$	= 12,46 „	12,3 „

Hierdurch werden meine früheren Angaben über diese Verbindung (dies. Journ. [2] 19, 206) ergänzt und berichtigt.

eine Oxysäure wie Salicylsäure, und ihr Hydroxyl besitzt die Eigenschaften des Phenolhydroxyls, vielleicht noch etwas stärker elektronegative als dieses.

Es galt nun zunächst, den Abkömmlingen des Pyridons weiter Sauerstoff zu entziehen und eventuell zu einem Körper von der Zusammensetzung C_5H_5N, zum Pyridin, zu gelangen, welches sich von der Pyrokomenaminsäure nur durch den Mindergehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheidet. Alle Versuche, aus der Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$, mit Zinkstaub, oder aus Komenaminsäure mit Zinkstaub und Aetzkalk, ein flüssiges oder pyridinartig riechendes Destillat zu bekommen, sind erfolglos gewesen, beide Körper entwickeln nur Gase und verkohlen. Dagegen hat ein anderer Weg, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure, zu dem gewünschten Ziele geführt und den Beweis geliefert, dass in der That die Pyridonderivate und somit auch die Mekonsäure in naher Beziehung zum Pyridin stehen. Zugleich wurde eine Anzahl neuer Pyridinderivate gewonnen, deren Untersuchung zwar nicht direct im Plan dieser Arbeit lag, aber bei unseren noch sehr lückenhaften Kenntnissen des Pyridins und seiner Abkömmlinge einiges Interesse bot.

II. Derivate des Pyridins.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure.

Komenaminsäure vermag drei Moleküle Phosphorpentachlorid zu zersetzen, wenn man beide Substanzen mit einem Zusatz von Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler kocht. Das Produkt lässt sich nicht destilliren; trägt man nach Entfernung des Phosphoroxychlorids den rückständigen zähen Syrup in Eiswasser ein, so scheidet sich ein amorpher Körper in reichlicher Menge ab, welcher viel Chlor und Phosphorsäure enthält, und vermuthlich das Chlorid $C_5H_3Cl_3N.COCl$ in Verbindung mit Phosphorsäure ist:

$$C_5H_2NO\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. + 3PCl_5 = C_5H_3NCl_2.COCl + 3POCl_3 + 2HCl$$

Durch Erwärmen mit Wasser wird das Chlorid in Komenaminsäure zurückverwandelt. Zinn und Salzsäure reduciren und lösen es leicht, und aus der zinnfreien Lösung krystallisiren beim Eindampfen kleine Warzen von der Zusammensetzung: $C_6H_7NO_2 + PO_4H_3$; neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak, so fällt die Verbindung $C_6H_7NO_2$ als krystallinischer Niederschlag aus. Sie ist vermuthlich der

Aldehyd einer Dihydro-Oxypyridincarbonsäure, $C_6H_7NO_2 = C_5H_5N\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schön ausgebildeten, durchsichtigen, kurzen, wasserfreien Prismen, oder in längeren Säulen mit 1 Mol. Wasser, welche an der Luft verwittern.

Analyse:

0,3505 Grm. gaben 0,727 Grm. CO_2 und 0,1795 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_7NO_2$.		Gefunden.
C	= 57,60 %	56,57 %
H	= 5,6 „	5,69 „

Der Aldehyd ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, giebt die Eisenreaction der Komenaminsäure, reducirt äusserst leicht ammoniakalische Silberlösung, viel leichter als Komenaminsäure, besitzt schwach saure Eigenschaften, lässt sich aber mittelst Alkohol und Salzsäure nicht ätherificiren. Durch Oxydationsmittel eine Säure daraus zu gewinnen, ist nicht gelungen.

Hexachlorpicolin und Pentachlorpicolin, C_6HCl_6N und $C_6H_2Cl_5N$.

Die vollständige Substitution des Sauerstoffs der Komenaminsäure durch Chlor findet durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 250° statt; dabei werden 4—5 Moleküle des letzteren consumirt, und es resultirt ein Gemisch von Pentachlor- und Hexachlorpicolin:

1) $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 4PCl_5 = C_5H_2Cl_2N.CCl_3 + 4POCl_3 + 3HCl$.
Pentachlorpicolin

2) $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 5PCl_5 = C_5HCl_3N.CCl_3 + 4POCl_3 + PCl_3 + 4HCl$.
Hexachlorpicolin

Es findet also nicht nur Substitution des Sauerstoffs und Hydroxyls durch Chlor statt, sondern es wird gleichzeitig 1 Mol. Salzsäure abgespalten und Wasserstoff durch Chlor ersetzt, ein Process, welcher die grösste Aehnlichkeit hat mit der Gewinnung von Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyril nach Baeyer.[1])

Man verfährt wie folgt: 100 Grm. entwässerte Komenaminsäure werden in einer geräumigen Retorte mit 670 Grm. PCl_5 (5 Mol.) und 400—500 Grm. $POCl_3$ am Rückflusskühler gemischt, wobei eine sehr lebhafte Reaction eintritt. Man kocht einige Stunden, bis die Gasentwickelung ganz aufgehört hat; der Retorteninhalt verflüssigt sich anfangs, gesteht dann zu einer dicken schlammigen Masse und wird schliesslich wieder flüssig. Diese Flüssigkeit enthält noch 2 Mol. unverändertes Phosphorpentachlorid gelöst, sie wird noch warm in Glasröhren gefüllt und vier Stunden auf etwa 250° erhitzt. Der Fünffach-Chlorphosphor ist nun nahezu vollständig consumirt. Man entfernt das Phosphoroxychlorid und kleine Mengen Dreifach-Chlorphosphor durch Destillation und trägt den dickflüssigen Rückstand in Wasser ein. Es scheidet sich ein schweres Oel ab, welches gegen Wasser beständig und darin unlöslich ist. Dasselbe wird mit heissem Wasser digerirt, um kleine Mengen beigemischter Säurechloride zu entfernen, und mit Wasserdampf destillirt; dabei geht das Oel langsam über und erstarrt in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse; wenig Harz bleibt zurück.

Wie unten gezeigt werden wird, besteht das Destillat nur aus Penta- und Hexachlorpicolin; 100 Grm. Komenaminsäure gaben bis zu 130 Grm. des Gemisches, doch geht natürlich ein nicht unbeträchtlicher Theil durch Springen der Röhren verloren.

Die Produkte, welche dem Oel vor der Destillation durch heisses Wasser entzogen werden, enthalten, wie Herr stud. Bellmann gefunden hat, ausser etwas unveränderter Komenaminsäure eine Monochlor-Oxypyridincarbon-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 456, 1320.

säure, $C_5H_2ClN\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$, und eine andere Säure von der merkwürdigen Zusammensetzung: $C_8H_8ClNO_4$; Herr Bellmann hofft bald über diese Verbindungen berichten zu können.

Hexachlor-α-Picolin, $C_6HCl_6N = C_5HCl_3N.CCl_3$.

Aus dem Gemisch der destillirten Chloride, worin bald Penta-, bald Hexachlorpicolin vorherrscht, gewinnt man das letztere ziemlich rein durch partielles Erstarrenlassen und Umkrystallisiren aus Alkohol. Fast nur Hexachlorpicolin entsteht aus Komenaminsäure, wenn man dieselbe mit noch mehr Phosphorpentachlorid, mit 6—7 Mol., auf 280°—290° erhitzt. Das mit Wasserdampf zuletzt übergehende Produkt ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch reines Hexachlorpicolin. Dasselbe ist in Wasser, in Säuren und Alkalien unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, woraus es in grossen, farblosen, schiefwinkeligen Prismen, beim raschen Krystallisiren in Blättern, von 60° Schmelzp. krystallisirt. Es besitzt einen schwachen, nicht pyridinartigen Geruch. Durch siedendes Wasser, sowie durch Kochen mit Basen wird es nicht angegriffen.

Analyse:

1) 0,483 Grm. Subst. gaben 1,3835 Grm. AgCl.
2) 0,529 „ „ „ 0,4633 „ CO_2 u. 0,026 Grm. H_2O.
3) 0,3315 „ „ „ 0,290 „ „ „ 0,018 „ „

Berechnet für C_6HCl_6N.		Gefunden. 1 u. 2.	3.
C	= 24,00 %	23,88	23,86
H	= 0,33 „	0,55	0,60
Cl	= 71,00 „	70,86	—

Das letzte Wasserstoffatom des Hexachlorpicolins lässt sich bei Temperaturen unter 300° mittelst Chlorphosphor nicht durch Chlor ersetzen.

Das zu weiteren Versuchen in grösseren Mengen bei 250° dargestellte Gemisch von Hexa- und Pentachlorpicolin ist dem reinen Hexachlorpicolin sehr ähnlich, es ist etwas leichter flüchtig als dieses und schmilzt niedriger; eine Probe

schmolz bei 30° und enthielt nach der Analyse 25,43 % C und 0,64 % H (berechnet für Pentachlorpicolin 27,1 % C und 0,75 % H). Das Pentachlorpicolin wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser langsam angegriffen, dabei entsteht eine Dichlorpyridincarbonsäure, $C_5H_2Cl_2.COOH$, von 180° Schmelzp. (s. u.), welche bei der Destillation mit Wasserdämpfen mit dem Oel übergeht.

Monochlor-α-Picolin, C_6H_6ClN.

In Berührung mit Natriumamalgam entwickelt das Gemenge von Penta- und Hexachlorpicolin den intensiven Geruch der Pyridinbasen; doch geht die Einwirkung sehr langsam von statten und ein grosser Theil der Chloride verharzt. Glatt vollzieht sich die Substitution des Chlors durch Wasserstoff mittelst rauchender wässeriger oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure, welche Baeyer mit Erfolg zur Reduction des Dichlorchinolins[1]) angewendet hat. Es gelingt mit diesem Reagens die Reduction meiner gechlorten Picoline bis zum Monochlorpicolin.

Je 3—5 Grm. der Chloride wurden in Glasröhren mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure in Eisessig einige Stunden auf 200°—220° erhitzt, dann das Jod mit Wasserdämpfen abdestillirt, die mit schwefliger Säure ganz entfärbte Lösung mit Natronlauge übersättigt und wiederum im Dampfstrome destillirt. Es geht ein farbloses Oel vom Geruch des Pyridins über, dasselbe ist reines Monochlorpicolin. Das Destillat wird mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und mit conc. Kalilauge übersättigt, das abgeschiedene Oel wird abgehoben, mit Kalihydrat getrocknet und rectificirt.

Monochlorpicolin siedet bei 164°—165° (uncorr.), es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, hat das spec. Gewicht 1,146 bei 20° und krystallisirt in der Kälte in grossen, farblosen Prismen von 21° Schmelzp. Es riecht intensiv und sehr ähnlich dem Pyridin, löst sich schwer in Wasser, nicht in conc. Kalilauge, leicht in Alkohol und Aether.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1321.

Analyse:

0,2977 Grm., mit Kupferoxyd, Kupfer- und Silberspirale verbrannt, gaben 0,6185 Grm. CO_2 und 0,133 Grm. H_2O.

0,351 Grm. gaben 33,1 Ccm. N bei 18° und 745 Mm. Bar.

Berechnet für C_6H_6ClN.			Gefunden.
C	=	56,46 %	56,66 %
H	=	4,71 „	4,96 „
N	=	10,98 „	10,70 „

Monochlorpicolin besitzt basische Eigenschaften, reagirt stark alkalisch und löst sich leicht in Säuren. Das salzsaure Salz, $C_6H_6ClN.HCl$, krystallisirt in schiefwinkeligen, wasserfreien Prismen, welche luftbeständig sind, aber beim Erwärmen mit Wasser selbst bei Gegenwart von nicht zu viel freier Salzsäure Chlorpicolin abgeben; trocken auf 100° erhitzt, verflüchtigen sie sich rasch ohne Rückstand.

Analyse:

0,4072 Grm. gaben 0,707 Grm. AgCl.

Berechn. für $C_6H_6ClN.HCl$.			Gefunden.
Cl	=	43,29 %	42,95 %

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_6ClN.HCl)_2PtCl_4$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und krystallisirt in Nadeln und Prismen ohne Wasser.

0,516 Grm. gaben 0,150 Grm. Pt.

0,440 „ „ 0,129 „ „

Berechnet.			Gefunden.	
Pt	=	29,26 %	29,07	29,03

Chlorjodpicolin, C_6H_5ClJN. Durch Digeriren mit Jod und Natronlauge geht Monochlorpicolin in Chlorjodpicolin über, eine feste, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Base. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, woraus sie in farblosen, anscheinend rhombischen Prismen von 111° Schmelzpunkt krystallisirt. C gef. 28,18 %, H = 2,06 (ber. C = 28,40, H = 1,97). Sie bildet ein in Wasser schwer lösliches salzsaures Salz und ein in Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Monochlorpicolin wird bei 250° von stärkster Jodwasser-

stoffsäure nicht verändert[1]), erst durch anhaltendes Erhitzen auf 270° und darüber wird Chlor herausgenommen, und eine chlorfreie, aber wasserstoffreichere Base entsteht, welche in Wasser löslich ist, stark pyridinartig riecht, deren Platinsalz in Wasser leicht löslich ist und in compacten Prismen krystallisirt. Nach der Analyse scheint diese Base die Zusammensetzung $C_6H_{13}N$ (Methylpiperidin?) zu besitzen, doch konnte sie wegen der zu geringen Menge nicht rein erhalten werden. Der grösste Theil der Substanz wird bei der hohen Temperatur zersetzt unter Abspaltung von Ammoniak.[3])

Nachdem sich gezeigt hatte, dass durch directe Reduction der gechlorten Picoline ein bekanntes Pyridinderivat darzustellen, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht gelingen werde, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Die S. 278 erwähnte Dichlorpyridincarbonsäure, $C_5H_2Cl_2N.COOH$, welche sich in kleiner Menge beim Kochen von Pentachlorpicolin, $C_5H_2Cl_2N.CCl_3$, mit Wasser bildet, musste voraussichtlich, der Reduction unterworfen, eine chlorfreie Pyridincarbonsäure, $C_5H_4N.COOH$, liefern, und Säuren von dieser Zusammensetzung sind drei isomere bekannt, die Picolinsäure, Nicotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure. Die Picolinsäure, welche von Weidel[2]) durch Oxydation des im Knochenöl enthaltenen α-Picolins zuerst dargestellt ist, schmilzt bei 136°, die zuerst aus Nicotin gewonnene Nicotinsäure schmilzt bei 228° und die γ-Pyridincarbonsäure über 300°. Der Schmelzpunkt meiner Dichlorpyridincarbonsäure (180°) deutete auf ihre Zugehörigkeit zur Picolinsäure, und diese Zusammengehörigkeit ist durch die Umwandlung meiner gechlorten Säure in Picolinsäure erwiesen worden. Danach sind alle unten beschriebenen Pyridincarbonsäuren substituirte Picolinsäuren, und meine gechlorten Picoline Derivate des α-Picolins.

---

[1]) Eine ähnliche Erfahrung machten Ciamician und Dennstedt mit ihrem aus Pyrrol dargestellten Monochlorpyridin; es gelang ihnen nicht, dasselbe zu Pyridin zu reduciren. Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1158.

[2]) Weidel, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1989 u. f.

[3]) Vgl. A. W. Hofmann, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 590.

Die Ueberführung der gechlorten Picoline in gechlorte Picolinsäuren vollzieht sich leicht und glatt durch Kochen mit 80procentiger Schwefelsäure; aus Pentachlorpicolin entstehen reichliche Mengen jener bei 180° schmelzenden Dichlorpicolinsäure:

$$C_5H_2Cl_2N.CCl_3 + 2H_2O = C_5H_2Cl_2N.COOH + 3HCl.$$

Aus Hexachlorpicolin erhielt ich aber nicht Trichlorpicolinsäure, $C_5HCl_3.COOH$, sondern eine Dichloroxypicolinsäure, $C_5HCl_2N\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$, indem nicht blos das Chlor des Trichlormethyls, sondern auch ein Chloratom des Pyridinradicals durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$C_5HCl_3N.CCl_3 + 3H_2O = C_5HCl_2N\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. + 4HCl.$$

Ebenso wird gewöhnlich ein Theil der Dichlorpicolinsäure in Monochloroxypicolinsäure, $C_5H_2ClN\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$, umgewandelt. Diese drei Säuren entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Gemenge von Penta- und Hexachlorpicolin, und zwar unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nur diese drei, woraus hervorgeht, dass das Gemenge der Chloride nur aus Penta- und Hexachlorpicolin besteht, und dass beide Trichlormethyl (CCl_3) enthalten.

Darstellung der gechlorten Säuren. Je 10 Grm. Hexa- und Pentachlorpicolin werden mit 20 Ccm. Schwefelsäure von 80% am Rückflusskühler etwa eine Stunde gekocht, bis das Oel eben gelöst ist; dabei entweicht viel Salzsäure und die Lösung enthält vorwiegend Dichlorpicolinsäure und Dichloroxypicolinsäure; kocht man länger, so bildet sich auf Kosten der ersteren mehr und mehr Monochloroxypicolinsäure. Die schwefelsauren Lösungen werden in Wasser eingetragen; die gechlorten Säuren, welche sich mit verdünnten Mineralsäuren nicht verbinden, scheiden sich nahezu vollständig als weisse Krystallmasse aus. Den gelöst gebliebenen Rest gewinnt man aus den mit Soda neutralisirten, mit Salzsäure zur Trockne verdampften Mutterlaugen durch Ausziehen mit absolutem Alkohol.

Die Säuren, von welchen man etwa 2 Thle. aus 3 Thln. der Chloride bekommt, werden getrocknet und mit Chloroform ausgekocht; Dichlorpicolinsäure löst sich auf, während die beiden Oxysäuren fast vollständig ungelöst zurückbleiben. Letztere trennt man vermittelst ihrer Kalksalze; man erhitzt mit überschüssigem kohlensaurem Kalk und filtrirt, das schwer lösliche Kalksalz der Dichloroxysäure bleibt auf dem Filter, das Salz der Monochloroxysäure geht in Lösung und muss durch Eindampfen und Umkrystallisiren von noch beigemengtem schwer löslichem Salz getrennt werden. Aus den Kalksalzen gewinnt man die freien Oxysäuren durch Zersetzen mit Salzsäure.

Dichlorpyridincarbonsäure, Dichlorpicolinsäure, $C_5H_2Cl_2N.COOH + H_2O$.

Die von den gechlorten Oxysäuren durch Auskochen mit Chloroform getrennte Dichlorpicolinsäure wird nach Entfernung des Chloroforms aus Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlaugen enthalten noch kleine Mengen der von Chloroform mit aufgelösten Oxysäuren. Die reine Säure schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung und Bräunung, sie krystallisirt in feinen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol, wenig in Aether, leicht in heissem Chloroform. Sie verflüchtigt sich beträchtlich bei 100°, spurenweise auch mit Wasserdämpfen und giebt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Analyse:

0,2378 Grm. gaben 0,325 Grm. CO_2 und 0,038 Grm. H_2O.
0,1955 „ „ 0,2935 Grm. AgCl.

Berechn. für $C_6H_3Cl_2NO_2$.			Gefunden.
C	=	37,50 %	37,27 %
H	=	1,56 „	1,78 „
Cl	=	36,98 „	37,14 „

Beim Erhitzen auf 100°—120° verliert die Säure rasch 10—13 % an Gewicht (ber. für 1 Mol. H_2O = 8,6 %).

Dichlorpicolinsäure ist eine starke Säure und verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. Das

Natronsalz, $C_5H_2Cl_2N.COONa$, krystallisirt in trapezförmigen Blättchen und Spiessen, ist in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich und, was für diese Säure charakteristisch ist, unlöslich in Natronlauge. Das Salz krystallisirt wasserfrei und reagirt neutral. Na gef. 10,43 % (ber. 10,75 %).

Kalisalz, $C_5H_2Cl_2N.COOK$, krystallisirt dem Natronsalz ähnlich, in stumpfwinkeligen Dreiecken oder Trapezen, häufig Zwillinge bildend, ohne Krystallwasser. K gef. 16,88 % (ber. 16,96 %).

Das Ammonsalz krystallisirt leicht in rechtwinkeligen, übereinandergeschobenen Tafeln; Baryt- und Kalksalz sind in Wasser unlöslich.

Durch Natriumamalgam wird Dichlorpicolinsäure leicht reducirt, in alkalischer Lösung entweicht, wie bei der Picolinsäure Weidel's, aller Stickstoff als Ammoniak, in schwach saurer wird kein Stickstoff abgespalten. In beiden Fällen resultirt ein in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslicher, brauner Syrup, welcher beim Stehen nicht krystallisirt.

Tetrahydro-Monochlorpicolinsäure, $C_5H_7ClN.COOH$.

Zinn und Salzsäure greifen die Dichlorpicolinsäure leicht an. Nach mehrstündigem Erhitzen ist die Säure gelöst, und wenn das Zinn entfernt ist, krystallisirt beim Eindampfen das salzsaure Salz einer Tetrahydro-Monochlorpicolinsäure, $C_5H_7ClN.COOH$, aus. Durch Zusatz von essigsaurem Natron in concentrirter Lösung erhält man die freie Säure, welche in rechtwinkeligen glänzenden Blättchen ohne Wasser krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und nur sehr schwach saure Eigenschaften und Reaction besitzt. Sie schmilzt bei 265°—270° und schwärzt sich schon vorher; mit Eisenoxydsalzen giebt sie keine Färbung.

Analyse:

0,280 Grm. gaben 0,459 Grm. CO_2 und 0,1325 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_6H_8ClNO_2$.		Gefunden.
C	= 44,58 %	44,71 %
H	= 4,95 „	5,26 „

Das salzsaure Salz, $C_6H_8ClNO_2 . HCl$, krystallisirt in leicht löslichen, schiefwinkeligen Tafeln und Prismen ohne Wasser. Cl gef. 35,75 % (ber. 35,86).

Von Metallsalzen ist das Kupfersalz charakteristisch, welches sich auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zur Lösung der Säure in blauen Prismenbündeln abscheidet. Es ist in Wasser unlöslich und schwärzt sich beim Kochen.

Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClN . COOH + H_2O$.

Eisessig-Jodwasserstoff wirkt auf Dichlorpyridincarbonsäure bei 140°—150° ein, unter glatter Bildung von Monochlorpicolinsäure. Nach Entfernung des Jods und Eindampfen zur Trockne scheidet sich die Säure auf Zusatz von Wasser fast vollständig ab und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle rein. Sie krystallisirt in schiefwinkelig zugespitzten verästelten Nadeln oder Prismen mit 1 Mol. Wasser, welches bei 100° fortgeht, löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, leicht in heissem, in Alkohol, auch nicht unbeträchtlich in Aether. Sie schmilzt bei 168° und sublimirt bei 100° ziemlich leicht. Sie verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

Analyse:

0,260 Grm. gaben 0,4355 Grm. CO_2 und 0,0665 Grm. H_2O.
0,230 „ „ 0,209 „ AgCl.

Berechn. für $C_6H_4ClNO_2$.		Gefunden.
C	= 45,71 %	45,68 %
H	= 2,54 „	2,84 „
Cl	= 22,54 „	22,48 „

Die Säure wird, mit Ammoniak neutralisirt, durch Baryt-, Kalk-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze gefällt. Das Barytsalz, $(C_5H_3ClN . CO)_2O_2Ba + 2 H_2O$, krystallisirt aus viel heissem Wasser in Blättchen. Ba gef. 27,78 % (ber. 28,19 %), H_2O gef. bei 140° 7,68 % (ber. 7,41 %).

Pyridincarbonsäure, Picolinsäure, $C_5H_4N . COOH$.

Erhitzt man Dichlorpicolinsäure mit rauchender wässeriger oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure drei Tage lang auf 155° bis 160°, so sind die gechlorten Säuren zum grossen Theil ver-

schwunden. Bei 170°—180° wird schon Ammoniak abgespalten. Der Röhreninhalt wird durch Destillation mit Wasserdampf vom Jod befreit, zur Trockne verdampft und mit Wasser versetzt, worauf sich die unverändert gebliebene Monochlorpicolinsäure nahezu vollständig abscheidet; das Eindampfen und Versetzen mit Wasser muss ein zweites Mal wiederholt werden. Dann wird mit essigsaurem Blei und Bleioxydhydrat destillirt, um die Jodwasserstoffsäure auszufällen und um Ammoniak und Pyridinbasen zu entfernen, welche sich indes bei 160° nur spurenweise gebildet haben, und nun bleibt nach Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff ein jod- und chlorfreier, nicht krystallisirender Syrup, welcher mit Salzsäure zu einem Krystallbrei erstarrt. Es gelang, bei Verarbeitung grösserer Mengen durch fractionirtes Krystallisiren daraus zwei Individuen zu isoliren, nämlich salzsaure Picolinsäure und salzsaure Hexahydropicolinsäure.

Salzsaure Picolinsäure krystallisirt zuerst aus, in längeren klaren Prismen, die an der Luft verwittern und über Kalk getrocknet wasserfrei sind.

Analyse:

0,3365 Grm. gaben 0,5535 Grm. CO_2 und 0,125 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_5NO_2 . HCl$.		Gefunden.
C	= 45,14 %	44,86 %
H	= 3,76 „	4,12 „

Mit dem von der Analyse übrig bleibenden kleinen Rest gelang es, die Identität mit Weidel's Picolinsäure bestimmt nachzuweisen. Das salzsaure Salz wurde zunächst in das Platindoppelsalz[1]) übergeführt, welches leicht löslich ist und beim Stehen der Lösung in schön ausgebildeten orangerothen Tafeln krystallisirt. Die Krystalle bestehen meist aus zwei combinirten schiefwinkeligen Tetraëdern mit vorwiegender sechsseitiger Basis, ganz wie das zum Vergleich aus Picolin dargestellte Salz der Weidel'schen Picolinsäure. Aus dem Platinsalz wurde das Platin mit Schwefelwasser-

[1]) Weidel, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1999.

stoff ausgefällt, die Lösung eingedampft und mit essigsaurem Kupfer versetzt; sofort schieden sich die schwerlöslichen schiefwinkeligen blauen Blättchen und Nadeln des Kupfersalzes aus, welche für Picolinsäure so charakteristisch sind. Aus diesem Kupfersalz die freie Säure zu isoliren gelang nicht, weil dieselbe beim Eindampfen in kleinen Mengen leicht flüchtig und in Wasser sehr leicht löslich ist.

Alle diese Versuche waren von Parallelversuchen mit reiner aus Picolin dargestellter Picolinsäure begleitet, welche eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen der Säure aus Mekonsäure und derjenigen aus Knochenöl ergaben. Die Picolinsäure aus Picolin wurde nach dem von Weidel beschriebenen Verfahren dargestellt und aus dem Kupfersalz isolirt; ihren Schmelzpunkt fand ich wie Weidel bei 136°. Das Picolin stammte aus der Fabrik auf Actien in Erkner bei Berlin.

Auch die beiden anderen Pyridincarbonsäuren wurden zum Vergleich dargestellt, und zwar erhielt ich alle drei aus Picolin. Hat man das Kupfersalz der Picolinsäure mit heissem Wasser ausgezogen, so bleiben unlösliche Kupfersalze in grossen Mengen zurück, aus welchen man nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, zunächst die schwer lösliche γ-Pyridincarbonsäure, dann die Nicotinsäure gewinnt; erstere ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein, sie schmilzt noch nicht bei 290° und giebt ein leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Kalksalz von der Zusammensetzung $(C_5H_4 . COO)_2 Ca + 4 H_2O$ [1]. Demnach enthält das Erkner'sche Picolin alle drei isomeren Picoline, während das von Weidel verarbeitete nur zwei enthielt. — Chemisch reine Nicotinsäure stellt man nach meinen Erfahrungen am besten aus Chinolinsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ dar, dem Oxydationsprodukt des Chinolins [2]; mit Salzsäure auf 180° erhitzt, spaltet sich Chinolinsäure ganz glatt in Kohlensäure und reine Nicotinsäure von 229°—230° Schmelztemperatur.

---

[1] Hoogewerf und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. **207**, 223.
[2] Dieselben, Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 425.

Hexahydro-Picolinsäure, $C_5H_{10}N.COOH$.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Di- oder Monochlorpicolinsäure bei 160° besteht aus Hexahydro-Picolinsäure, welche einen in Wasser leicht löslichen Syrup bildet, deren salzsaures Salz aus wenig Wasser in Warzen krystallisirt.

Analyse des über Kalk getrockneten Chlorids:

0,263 Grm. gaben 0,416 Grm. CO_2 und 0,174 Grm. H_2O.
0,320 „ „ 0,2778 „ AgCl.

Berechnet für $C_6H_{11}NO_2.HCl$.		Gefunden.
C	= 43,51 %	43,14 %
H	= 7,25 „	7,35 „
Cl	= 21,45 „	21,48 „

Das Platindoppelsalz $(C_6H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in anscheinend monoklinen orangerothen bis braunrothen Prismen, mit vorwiegend ausgebildetem rhombischen Pinakoid. Gewöhnlich sind die Krystalle sehr flächenreich. Charakteristisch für dieselben ist ein Gehalt von 2 Mol. Wasser, welche bei 100° nicht, vollständig dagegen bei 120° abgegeben werden; bei 130° beginnt indes bereits Zersetzung des Salzes.

Analysen:

0,3292 Grm. gaben 0,2453 Grm. CO_2 und 0,1237 Grm. H_2O.

0,2085 Grm. verloren bei 100° nichts, bei 120° 0,0095 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0575 Grm. Pt.

0,315 Grm. verloren bei 120° 0,0167 Grm. und gaben 0,087 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_6H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.		Gefunden.	
C	= 20,47 %	20,32	—
H	= 3,98 „	4,18	—
Pt	= 27,65 „	27,58	27,62
$2H_2O$	= 5,12 „	4,5	5,3

Ganz reine Hexahydro-Picolinsäure, ohne Beimengung von wasserstoffärmeren Säuren, entsteht aus den gechlorten Picolinsäuren, wenn man der Jodwasserstoffsäure etwas gelben Phosphor zusetzt (bei 160°). Hier vollzieht sich aber gleichzeitig noch ein anderer Reductionsprocess, nämlich Bildung

eines Monochlorpicolins, $C_5H_3ClN.CH_3$, indem nicht das Chlor, sondern der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt wird. Diese Base, durch Destillation mit Bleioxydhydrat isolirt, erwies sich als identisch mit dem oben S. 278 beschriebenen Monochlorpicolin.

Die Picolinsäure selbst scheint unter gleichen Bedingungen mit Jodwasserstoffsäure dieselbe Hydrosäure zu geben, doch bleibt sie grösstentheils unverändert.

Oxypicolinsäuren.

Dichlor-α-Oxypicolinsäure, $C_5HCl_2N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O$.

Von den als Nebenprodukte erhaltenen gechlorten Oxypicolinsäuren wird diese α-Dichloroxysäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit aus dem Kalksalz (S. 282) am leichtesten rein gewonnen. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, sehr voluminösen verfilzten Nadeln oder in kleinen harten Prismen; beide Krystallsorten enthalten 1 Mol. Wasser. Sie schmilzt nicht ganz scharf bei etwa 282° unter lebhafter Gasentwickelung und Schwärzung. Sie giebt mit Eisenoxydsalz eine schwache gelbrothe Färbung und reagirt sauer.

Analyse:

0,251 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,3155 Grm. CO_2 und 0,041 Grm. H_2O.

0,349 Grm. gaben 0,4787 Grm. AgCl.

0,278 Grm. Nadeln verloren bei 130° 0,0212 Grm. an Gewicht.

0,606 Grm. Prismen verloren 0,046 Grm.

Berechn. für $C_6H_3Cl_2NO_3$.			Gefunden.
C	=	34,61 %	34,28 %
H	=	1,44 „	1,81 „
Cl	=	34,13 „	33,93 „
H_2O	=	7,96 „	7,6 und 7,6

Dichloroxypicolinsäure bildet meist lösliche Salze; diejenigen mit einem Aequivalent Metall reagiren neutral. Charakteristisch ist das neutrale Kalksalz, $\left(C_5HCl_2N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca$, welches in Wasser schwerlöslich ist (aber leichter als die Säure), in heissem kaum leichter als in kaltem und beim Verdunsten der Lösung in kleinen weichen Sternen krystal-

lisirt, welche das Licht gelb durchlassen und das auffallende schön silberglänzend reflectiren. Man erhält das Salz durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kalk oder durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Chlorcalcium; es krystallisirt wasserfrei. Ca gef. 9,1 % (ber. 8,8 %).

Von Zinn und Salzsäure sowie durch Kochen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure wird Dichloroxypicolinsäure nicht angegriffen; Natriumamalgam reducirt sie in alkalischer Lösung leicht zu einem in Alkohol löslichen Syrup. Die Reduction zu chlorfreier

$$\alpha\text{-Oxypicolinsäure } C_5H_3N\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

gelingt durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf 200°—210°. Nach der Entfernung des Jods im Dampfstrome wird eingedunstet, und der trockne Rückstand mit Wasser versetzt; chlorfreie Oxysäure scheidet sich aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt. α-Oxypicolinsäure krystallisirt leicht in schönen langen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, seltener in kurzen wasserfreien Nädelchen; sie schmilzt bei 267°, löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether, giebt mit Eisenoxydsalzen die Färbung einer concentrirten Eisenchloridlösung, ist nicht flüchtig und besitzt die Eigenschaften einer starken einbasischen Oxysäure.

Analyse:

0,342 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,648 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O.

0,3477 Grm. gaben 0,6617 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O.

0,6815 Grm. verloren bei 130° 0,0775 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_5NO_3$.		Gefunden. 1.	2.
C	= 51,80 %	51,67	51,90
H	= 3,60 „	3,70	3,66
H_2O	= 11,47 „	11,37	—

Oxypicolinsäure giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Warzen krystallisirt; sie reducirt nicht Silberlösung, wie das die Pyridonderivate so leicht vermögen. Sie bildet ferner ein

sehr schwer lösliches Kupfersalz und ein charakteristisches Barytsalz $\left(C_5H_3N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ba + H_2O$, welches sich aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung der Säure auf Zusatz von Chlorbarium abscheidet. Es krystallisirt aus heissem Wasser in stumpfwinkelig zugespitzten Säulen und Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und reagirt neutral. Die Krystalle verlieren, bis 180° erhitzt, etwa 4% an Gewicht (ber. für 1 Mol. H_2O = 4,2%) und gaben entwässert 33,23% Ba (ber. 33,17%).

Kalksalz $\left(C_5H_3N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt, krystallisirt in kurzen Prismen oder rhomboïdischen Tafeln ohne Wasser. Es ist in Wasser ziemlich löslich, auch in kaltem. Ca gef. 12,58% (ber. 12,66%).

Basisches Kalisalz, $C_5H_3N\begin{cases}OK\\COOK\end{cases} + H_2O$, scheidet sich in schönen Nadelbüscheln aus, wenn die Säure in concentrirter Kalilauge gelöst und die Lösung mit Alkohol-Aether versetzt wird. K gef. = 33,3% (ber. 33,5%).

In concentrirter Salzsäure löst sich Oxypicolinsäure leicht und krystallisirt damit in schleimigen Nadeln, wird aber durch Wasser, selbst aus stark saurer Lösung, grösstentheils wieder ausgefüllt.

α-Oxypicolinsäure wird durch stärkeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure über 220° weiter verändert unter Bildung anderer (wasserstoffreicherer?) Säuren und Abspaltung von Ammoniak.

Monochlor-β-Oxypicolinsäure, $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O$.

Die Reindarstellung dieser Säure ist weniger einfach, als diejenige der Dichloroxysäure. Aus ihrem, durch Umkrystallisiren gereinigten, leicht löslichen Kalksalze abgeschieden, schmilzt sie bei etwa 257° unter Bräunung und Gasentwickelung. Sie krystallisirt aus Wasser in dicken Nadeln mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser bedeutend leichter löslich

als die Dichloroxysäure, giebt dieselbe gelbrothe Eisenreaktion, ist nicht flüchtig und reagirt stark sauer.

Analyse:

0,352 Grm. gaben 0,537 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.
0,3555 „ „ 0,295 „ AgCl.
0,403 „ verloren bei 130° 0,0395 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_6H_4ClNO_3$.			Gefunden.
C	=	41,50 %	41,61 %
H	=	2,31 „	2,76 „
Cl	=	20,46 „	20,53 „
H_2O	=	9,4 „	9,5 „

Das Kalksalz, $\left(C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca+4H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen fast rechtwinkeligen harten Tafeln mit 4 Mol. Wasser. Ca gef. 8,77 % (ber. für das Salz mit 4 H_2O : Ca = 8,75). Wasser verliert das Salz bei 130° nur etwa 3 %.

β-Oxypicolinsäure, $C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}+H_2O$.

Mit Eissessig-Jodwasserstoff auf 200° erhitzt, giebt diese Monochloroxysäure eine Oxypicolinsäure, welche mit der oben beschriebenen α-Säure isomer ist. Sie schmilzt bei 250°, krystallisirt schwieriger als die isomere, und zwar in übereinandergeschobenen, rechtwinkeligen glänzenden Blättchen, welche öfter an der kurzen Kante schief zugespitzt sind, mit 1 Mol. Wasser. Sie löst sich leichter in Wasser und Alkohol als die isomere, nicht in Aether und giebt eine gelbrothe Eisenfärbung, viel schwächer als die α-Oxysäure, und ist nicht flüchtig.

Analyse:

0,3275 Grm. gaben 0,6183 Grm. CO_2 und 0,1105 Grm. H_2O.
0,3145 „ „ 28,5 Ccm. N bei 23° und 755 Mm. Bar.
0,1155 „ verloren bei 130° 0,0135 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_6H_5NO_3$.			Gefunden.
C	=	51,80 %	51,49 %
H	=	3,60 „	3,75 „
N	=	10,07 „	10,15 „
H_2O	=	11,47 „	11,7 „

Das Barytsalz, $\left(C_5H_3N\begin{Bmatrix}OH\\CO\end{Bmatrix}\right)_2O_2Ba + 2H_2O$, mittelst kohlensauren Baryts dargestellt, krystallisirt in kleinen Tafeln, häufig in gleichschenkligen Dreiecken mit abgestumpften Ecken, ist in Wasser ziemlich schwerlöslich, aber leichter als das Salz der isomeren Säure; die Krystalle enthalten nach der Analyse 30,23 % Ba (ber. 30,51 % Ba für das Salz mit 2 Mol. Wasser) und verlieren bei 180° 7,45 % (ber. 8,1 %).

Diese β-Oxypicolinsäure verbindet sich leichter mit Säuren als die isomere; ihr salzsaures Salz krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in schönen dicken Prismen, welche mit Wasser nur dann Oxypicolinsäure abscheiden, wenn die überschüssige Säure entfernt war.

Die leichte Einführung von Stickstoff in das Radikal der Mekonsäure ist nicht ohne Interesse. Bei der Komensäure gelingt dieselbe durch Kochen mit Ammoniak, bei der Pyromekonsäure mittelst salpetriger Säure in der Kälte; in beiden Fällen entstehen analoge Verbindungen, Substitutionsproducte des Pyridons, C_5H_5NO. Soviel mir bekannt ist, giebt es nur noch einen anderen organischen Körper, welcher sich ähnlich verhält, nämlich die Chelidonsäure des Schöllkrautes; sie steht vermuthlich in nächster Beziehung zur Mekonsäure und unterscheidet sich von derselben nur durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff. Nach Lietzenmayer[1]) giebt Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$, mit Ammoniak gekocht, eine stickstoffhaltige Säure, $C_7H_5NO_5 + H_2O$, welche zur Chelidonsäure in Zusammensetzung und Eigenschaften in der nämlichen Beziehung steht, wie Komenaminsäure zur Komensäure.

Die Umwandlung der Mekonsäure in Pyridin beweist, dass diese Säure des Mohns und die Opiumbasen, welche die Pflanze gemeinsam hervorbringt, in nahem genetischen Zusammenhang stehen, denn auch das Morphin und Narcotin sind Abkömmlinge des Pyridins. Andererseits wird die Er-

[1]) Lietzenmayer, Dissert. Erlangen 1878, S. 43.

kenntniss dieser Beziehungen uns vielleicht einen tieferen Einblick in die chemische Constitution des Pyridins und des Benzols verschaffen, als uns bis jetzt zu thun gestattet ist; denn die Mekonsäure kann, wie ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung zeigte[1]), stufenweis in einfachere Bestandtheile zerlegt werden, was ja beim Pyridin und Benzol nicht recht hat gelingen wollen, und sie steht in grossen Mengen zur Verfügung, sobald sich Verwendung für dieselbe findet.

Von weiteren Versuchen schien mir das Studium der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komensäure

zunächst gefordert zu sein, um event. zu einem dem Pyridin nahestehenden Kohlenwasserstoff zu gelangen. Es sei über diese nicht abgeschlossenen Versuche noch kurz berichtet.

Auf Komensäure wirken bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid beim Kochen am Rückflusskühler 4 Mol. Phosphorpentachlorid ein; das entstehende Chlorid giebt mit Wasser eine bei 217° schmelzende Säure von der Zusammensetzung, $C_6H_2Cl_2O_4 = C_5HCl_2O_2 . COOH$, welche kein Hydroxyl mehr enthält; das eingetretene Chlor wird also durch die Wirkung des Wassers grösstentheils wieder durch Sauerstoff verdrängt. Anders bei hohen Temperaturen. Bei 280°—290° gelingt die Substitution des gesammten Sauerstoffs und ebenso des Wasserstoffs durch Chlor, es entsteht ein Chlorkohlenstoff, C_5Cl_8, welchen ich Perchlor-Mekylen nenne; und daneben Hexachloräthan C_2Cl_6:

$$2C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 15PCl_5 = 2C_5Cl_8 + C_2Cl_6 + 10POCl_3 + 5PCl_3 + 8HCl.$$

Komensäure

Dieser Process unterscheidet sich von der Chlorirung der Komenaminsäure dadurch, dass hier aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt, und dass Trichlormethyl als Hexachloräthan abgespalten wird; so entsteht der zur Pyromekonsäure gehörende Chlorkohlenstoff mit fünf Atomen Kohlenstoff. Das Product wird mit Wasserdämpfen destillirt, dabei

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 441.

geht zunächst Hexachloräthan über, dann kommen viel schwerer flüchtige Oele, aus denen sich nach längerem Stehen bei Winterkälte Krystalle von Perchlor-Mekylen absetzen.

Hexachloräthan aus Komensäure krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten kleinen Tafeln, ganz übereinstimmend mit einer Probe Hexachloräthan aus Aethylenchlorid, und schmilzt wie dieses bei 183°. Es besitzt denselben Kamphergeruch und gab bei der Analyse 89,6 % Cl. (ber. 89,88 %).

Perchlor-Mekylen, C_6Cl_8.

Dieser Chlorkohlenstoff krystallisirt aus Alkohol in compacten schiefwinkeligen Prismen von 39° Schmelzpunkt, ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich, besitzt einen an Kampher erinnernden Geruch, verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen und zersetzt sich bei etwa 270°, wo er zu sieden beginnt, unter Abspaltung von freiem Chlor.

Analyse:

0,3705 Grm. gaben 0,241 Grm. CO_2 und 0,0045 Grm. H_2O.
0,4328 „ „ 0,2795 „ „ „ 0,0045 „ „
0,3873 „ „ 1,2865 „ AgCl.

	Berechnet für C_6Cl_8.	Gefunden. 1.	2.
C	= 17,44 %	17,74	17,61
Cl	= 82,56 „	—	82,20
[H		= 0,13	0,12]

Gleichzeitig mit diesen beiden Chlorkohlenstoffen bilden sich noch andere, ölige, Producte, deren Trennung noch nicht gelungen ist. Ebenso sind Versuche, diese stickstofffreien Chloride zu reduciren oder in Säuren überzuführen, bisher erfolglos geblieben, da sie grosse Neigung haben, zu verharzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im März 1883.

Zur Kenntniss des Amarins und Furfurins;

von

Dr. Robert Bahrmann.

I. Derivate des Amarins.

Das Amarin, fast gleichzeitig von Laurent[1]) und Fownes[2]) entdeckt, hat die empirische Formel $C_{21}H_{18}N_2$, ist eine ziemlich starke einsäurige Basis und isomer mit dem indifferenten Hydrobenzamid. Bei trockner Destillation geht es in das verwandte Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$ (Fownes)[2]), durch salpetrige Säure in Nitrosoamarin, $C_{21}H_{17}(NO)N_2$ (Borodin[3])), und durch Kochen mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung in Methylamarinmethyljodid und das daraus abzuscheidende Dimethylamarin, $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$ (Borodin)[4]), über. Auch Claus und Elbs[5]) und einige Andere haben in neuester Zeit, während und nach der Ausführung vorliegender Arbeit, noch Mittheilungen über Untersuchungen des Amarins veröffentlicht. Dieselben sollen weiter unten Erwähnung finden.

Bei der Darstellung des zu verarbeitenden Amarins habe ich verschiedene Wege eingeschlagen, und es möchte nicht überflüssig erscheinen, die gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Ich wählte zuerst (nach Laurent) das scheinbar einfachste Verfahren, indem ich eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl mit Ammoniak sättigte und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliess. Nach ca. acht Tagen hatte sich am Boden des Gefässes eine dicke Kruste schön farbloser Krystalle ausgeschieden. Da ich dieselben nach Laurent's Angabe für Amarin halten musste, versuchte ich,

---

[1]) Compt. rend. 1845, S. 33. — Ann. chim. phys. [3] 1, 306.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 54, 363.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 933.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 110, 84.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1418.

das salpetersaure Salz darzustellen. Beim Kochen schmolzen die Krystalle und nach und nach verschwanden die öligen Tropfen. Dabei entwickelte sich aber der intensivste Geruch nach Bittermandelöl und Ammoniak, und nach dem Erkalten schieden sich nur ganz geringe Mengen des erwarteten salpetersauren Amarins aus. Die ursprünglichen Krystalle waren also vorwiegend Hydrobenzamid, das beim Kochen mit Säure vollständig zersetzt worden war.

Hierauf versuchte ich (nach Fownes[1])) Hydrobenzamid durch längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge in Amarin überzuführen; aber auch hierbei war die Ausbeute gering.

Erst beim Arbeiten nach Bertagninis[2]) Angaben erhielt ich befriedigende Resultate. Hydrobenzamid, gewonnen durch Stehenlassen eines Gemisches von Bittermandelöl mit conc. Ammoniakflüssigkeit und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt, wurde 3—4 Stunden, bei grösseren Mengen etwas länger, auf ca. 130° erhitzt. Das so erhaltene Amarin bildete eine schwach braungelbe, durchsichtige, glasartige Masse. Es wurde in heissem Alkohol gelöst und heiss mit Salzsäure neutralisirt. Während des Erkaltens setzte sich das salzsaure Amarin in kleinen, farblosen und stark lichtbrechenden Krystallen ab. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und wieder in heissem Alkohol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak schied sich das Amarin erst als weisse geronnene Masse, beim Erkalten auch noch gut krystallisirt aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wurde es wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, in verdünnter Essigsäure[3]) gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und nun noch aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Es ist nicht überflüssig, das Amarin zweimal in der angegebenen Weise zu fällen; das erste Mal wird es nämlich von den in Alkohol

---

[1]) A. a. O.

[2]) Jahresber. 1853, S. 471, u. Ann. Chem. Pharm. 88, 127.

[3]) Das essigsaure Amarin wird als gummiartige Masse beschrieben; ich beobachtete auch, dass eine conc. Lösung dieses Salzes nicht krystallisiren will. Aber aus wenig conc. Lösung und bei niedriger Temperatur (+ 7°) erhielt ich dasselbe einmal in schön ausgebildeten, grossen, klaren rhombischen Tafeln.

löslichen, das zweite Mal von den in Essigsäure unlöslichen Beimengungen (besonders von Lophin) getrennt.

Ich fand, dass Amarin im Capillarröhrchen bei 113° schmilzt, während es nach älteren Angaben bei 100° schmelzen soll. Es ist zu vermuthen, dass die früheren Angaben sich darauf stützen, dass das heiss gefällte geronnene Amarin allerdings in kochendem Wasser schmilzt. Die Reinheit meines Materials wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung constatirt.

0,2629 Grm. gaben bei 14° und 748 Mm. Druck 22,0 Ccm. = 9,68 % N. Berechnet 9,39 %.

In der Absicht, analog der Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholradicale auch andere Atomgruppen, insbesondere Säureradicale in das Amarinmolekül einzuführen und somit weiteres Material zur Beurtheilung der Constitution desselben zu gewinnen, wurden die in Folgendem zu beschreibenden Versuche angestellt.

I. Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin.

Amarin wurde in absolutem, mit Natrium behandelten Aether gelöst, und dann eine äquivalente Menge Acetylchlorid zugesetzt. Sofort entstand unter ganz schwacher Wärmeentwickelung ein weisser amorpher Niederschlag, der sich rasch absetzte und sich bei gelindem Erwärmen nur wenig vermehrte. Er wurde auf einem Filter gesammelt, mit reinem Aether, worin er sich sehr wenig löste, gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Der Körper löst sich in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht und vollständig; es gelang aber nicht, ihn daraus umzukrystallisiren, weil schon nach einigen Minuten die frische Lösung mehr und mehr trübe wird und sich endlich nach einigen Stunden ein ganz anderer als der gelöste Körper in feinen Nadeln klar absetzt. Deshalb wurde zur Analyse das ursprüngliche, amorphe Fällungsprodukt verwandt, nachdem es im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrocknet worden war.

I. 0,2897 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit CuO und chromsaurem Blei und vorgelegtem metall. Cu 0,1547 Grm. H_2O = 5,93 % H und 0,7791 Grm. CO_2 = 73,34 % C.

II. 0,2564 Grm. gaben 0,1372 Grm. H_2O = 5,94 % H und 0,6876 Grm. CO_2 = 73,52 % C.

III. 0,1747 Grm. lieferten bei 12° und 748 Mm. Druck 11,5 Ccm. N = 7,67 % N.

IV. 0,1768 Grm. lieferten bei 17° und 752 Mm. Druck 11,5 Ccm. = 7,43 % N.

V. 0,1841 Grm. gaben 0,0726 Grm. AgCl = 9,74 % Cl.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass der vorliegende Körper aus Amarin-Acetylchlorid besteht und die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2 + CH_3COCl$ hat.

Berechnet.			Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{23} =	276 =	73,31	73,34	73,52	—	—	—
H_{21} =	21 =	5,58	5,91	5,94	—	—	—
N_2 =	28 =	7,43	—	—	7,65	7,43	—
Cl =	35,5 =	9,48	—	—	—	—	9,74
O =	16 =	4,25					

Es hat sich also ein Mol. Amarin mit einem Mol. Acetylchlorid vereinigt; aber die Verbindung ist eine sehr lockere, und nur in ganz trocknem Zustande lässt sich der Körper einige Zeit unverändert aufbewahren. Bei seiner Zersetzung bildet sich

Diacetylamarin.

Wie schon erwähnt, löst sich Amarin-Acetylchlorid in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht und vollständig auf; aber schon nach einigen Minuten trübt sich die Lösung, es tritt Zersetzung ein, und nach einigen Stunden hat sich ein ausserordentlich schwer löslicher Körper in zarten weissen Flocken vollständig abgeschieden. Durch Erwärmen wird der Vorgang bedeutend beschleunigt. Die weissen Flocken erwiesen sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk äusserst feiner farbloser Nädelchen. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgezogen, bei 100° getrocknet und so zur Analyse benutzt. Chlor fand sich nicht darin.

I. 0,141 Grm. Substanz gaben 0,4065 Grm. CO_2 = 78,61 % C und 0,0774 Grm. H_2O = 6,09 % H.

II. 0,1818 Grm. Subst. gaben 0,5251 Grm. CO_2 = 78,76 % C und 0,1001 Grm. H_2O = 6,11 % H.

III. 0,2516 Grm. Subst. gaben bei 22° und 752 Mm. Druck 17,5 Ccm. = 7,79 % N.

IV. 0,249 Grm. Subst. gaben bei 25° und 747 Mm. Bar. 18,0 Ccm. = 7,67 % N.

Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass der Körper Diacetylamarin, $C_{21}H_{16}(CH_3.CO)_2N_2$ ist; denn:

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{25}	= 300	= 78,53	78,61	78,76	—	—
H_{22}	= 22	= 5,76	6,09	6,11	—	—
N_2	= 28	= 7,33	—	—	7,79	7,67
O_2	= 32	= 8,38				

Das Diacetylamarin ist nur in grossen Mengen kochenden Alkohols löslich, 0,5 Grm. lösten sich erst in ca. 7 L. Alkohol. Von Wasser, Aether, Benzol und Chloroform wird es gar nicht aufgenommen. Es ist indifferent und wird auch von mässig conc. Mineralsäuren und Alkalien nicht angegriffen. Bei 268° schmilzt es, anscheinend unverändert, aber bei höherer Temperatur tritt Zersetzung und Bildung öliger Produkte ein.

Auffallend ist noch, dass es sehr leicht elektrisch wird. Wenn man es auf einem Uhrglase oder in der Achatschale reibt, zeigt sich ganz lebhafte Abstossung. Dieselbe Erscheinung tritt auch ein, wenn die ganz trockene Substanz in einem Glase geschüttelt wird.

Die abfiltrirte alkoholische Lösung, aus welcher sich das Diacetylamarin abgeschieden hatte, hinterliess beim Abdunsten ziemlich grosse, stark lichtbrechende Krystalle, die sich als salzsaures Amarin erwiesen. Denn:

I. 0,2132 Grm. gaben beim Verbrennen mit CuO und chroms. Blei und vorgelegtem metall. Cu 0,5803 Grm. CO_2 = 75,38 % und 0,1124 Grm. H_2O = 5,85 % H.

II. 0,405 Grm. gaben 0,1774 Grm. AgCl = 10,83 % Cl.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2 . HCl$.			Gefunden. I.	II.
C_{21}	= 252	= 75,33	75,38	—
H_{19}	= 19	= 5,67	5,85	—
Cl	= 35,5	= 10,58	—	10,83
N_2	= 28	= 8,37	—	—

Der Process der Zersetzung von Acetylchlorid-Amarin in alkoholischer Lösung ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$2[C_{21}H_{18}N_2 . CH_3COCl] = C_{21}H_{16}(CH_3 . CO)_2N_2 + C_{21}H_{18}N_2 . HCl + HCl.$$

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin.

1. In ätherischer Lösung.

Wenn zu einer kalten Lösung von Amarin in absolutem Aether eine auf gleiche Anzahl Moleküle beider Substanzen berechnete Menge Benzoylchlorid gebracht wird, so beginnt sofort unter kaum bemerkbarer Wärmeentwickelung die Abscheidung eines weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlages, und nach einigen Stunden ist der Process der Hauptsache nach beendet. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und dann im Exsiccator über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet.

I. 0,26 Grm. dieser Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO, chroms. Blei und metall. Cu 0,7287 Grm. CO_2 = 76,43 % C und 0,1324 Grm. H_2O = 5,65 % H.

II. 0,3313 Grm. gaben 0,9293 Grm. CO_2 = 76,49 % C und 0,1689 Grm. H_2O = 5,49 % H.

III. 0,3731 Grm. gaben bei 20° und 750 Mm. Druck 23 Ccm. = 6,97 % N.

IV. 0,408 Grm. gaben 0,1401 Grm. AgCl = 8,48 % Cl.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2 + C_6H_5COCl$.			Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_{28}	= 336	= 76,71 %	76,48	76,49	—	—
H_{23}	= 23	= 5,25	5,65	5,49	—	—
N_2	= 28	= 6,39	—	—	6,97	—
Cl	= 35,5	= 8,09	—	—	—	8,48
O	= 16	= 3,65				

Es hat sich also in ganz analoger Weise, wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin, auch hier ein

Additionsprodukt, Benzoylchlorid-Amarin, gebildet. Dasselbe löst sich auch in kaltem Alkohol. Die Lösung bleibt längere Zeit klar; aber beim Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure tritt auch nach wiederholtem Filtriren Trübung ein. Der Rückstand ist krystallisirt, besteht aber aus einem Gemenge, in welchem salzsaures Amarin an der charakteristischen Krystallform erkannt werden konnte. Einen zur Analyse genügend reinen Körper daraus abzuscheiden war nicht möglich; aber ich vermuthe, dass Benzoylchlorid-Amarin sich zum Theil unzersetzt umkrystallisiren lässt.

2. In alkoholischer Lösung.

Zu einer Lösung von Amarin in kaltem absoluten Alkohol wurde Benzoylchlorid in berechneter Menge zugetropft. Die Flüssigkeit blieb einige Minuten klar; aber dann begann eine Trübung und Abscheidung von kleinen weissen Nädelchen. Nach einigen Tagen war die Umsetzung der gemengten Substanzen beendet, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade konnte dieselbe etwas beschleunigt werden. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit heissem Alkohol ausgezogen und getrocknet. Das Filtrat, aus welchem reines salzsaures Amarin gewonnen werden konnte, zeigte zwar sehr deutlich den Geruch nach Benzoësäureäther, aber es hatten sich doch nur geringe Mengen desselben gebildet.

Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin in alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle sind in Alkohol und anderen indifferenten Lösungsmitteln ganz unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen den Körper auch nicht; aber conc. Schwefelsäure nimmt ihn bei gelindem Erwärmen vollständig auf. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser wird er wieder in weissen Flocken abgeschieden. Stellt man aber die Lösung in einem offenen Gefässe neben Wasser unter eine Glocke — eine Methode, die auch in ähnlichen Fällen erwünschte Dienste leisten dürfte —, so erhält man bei langsamer Ausscheidung wohl ausgebildete Krystalle. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, konnten aber nicht ganz schwefelfrei erhalten werden.

Die ursprünglichen, in alkoholischer Lösung ausgeschie-

denen Krystalle erwiesen sich chlorfrei und wurden zur Analyse verwandt.

I. 0,2781 Grm. gaben 0,8149 Grm. CO_2 = 80,01 % C und 0,1546 Grm. H_2O = 6,13 % H.

II. 0,2789 Grm. gaben 0,8179 Grm. CO_2 = 79,99 % C und 0,1562 Grm. H_2O = 6,21 % H.

III. 0,305 Grm. gaben 0,9009 Grm. CO_2 = 80,4 % C und 0,1727 Grm. H_2O = 6,28 % H.

IV. 0,3432 Grm. gaben bei 15° u. 771 Mm. Bar. 19 Ccm. = 6,6 % N.

Berechn. für die empir. Formel: $C_{30}H_{26}N_2O_2$.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{30}	= 360	= 80,71	80,01	79,99	80,4	—
H_{26}	= 26	= 5,84	6,13	6,21	6,28	—
N_2	= 28	= 6,27	—	—	—	6,6
O_2	= 32	= 7,17				

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Zusammensetzung eines Amarins, in welchem zwei Wasserstoffatome durch die Bestandtheile des Benzoësäureäthers ersetzt sind und dem dann die Formel $C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}C_6H_5CO\\OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$ zukommt.

Es ist nun zwar nicht unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholische Amarinlösung ein Körper von dieser Zusammensetzung entstehe, aber man muss annehmen, dass er das Endprodukt mehrerer Reactionen ist. Deshalb sehe ich davon ab, eine Entstehungsgleichung aufzustellen und will auch, indem ich den Körper mit der Formel $C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}C_6H_5CO\\OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$ bezeichne, nicht die Meinung ausgesprochen haben, dass etwa im ersten Stadium der Reaction sich bildender Benzoësäureäther, eine gesättigte Verbindung, geradeauf in das Amarin eintrete.

Versuche, welche den Zweck hatten, durch Zersetzung mit starken Alkalien Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, blieben resultatlos.

III. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Amarin.

Zu einer kalten Lösung von Amarin in absolutem Aether wurde so viel Chlorkohlensäureäther gebracht, dass auf je

drei Moleküle Amarin zwei Mol. Chlorkohlensäureäther kamen. Die Flüssigkeit blieb einige Minuten klar, aber dann begann die Ausscheidung mikroskopisch kleiner weisser Krystalle. Ohne dass Erwärmung nöthig gewesen, war der Umsetzungsvorgang nach einigen Stunden beendet und der Geruch des Chlorkohlensäureäthers verschwunden. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Dabei zeigte sich, dass ein Gemisch von zwei Körpern vorlag. Dieselben liessen sich leicht und vollständig von einander trennen, indem sich der eine aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten fast vollständig ausscheidet, während der andere, welcher sich als salzsaures Amarin erwies, gelöst bleibt. Der erstere wurde durch Umkrystallisiren rein und chlorfrei erhalten, und die mit demselben ausgeführten Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,3053 Grm. gaben 0,8244 Grm. CO_2 = 73,63 % C und 0,1735 Grm. H_2O = 6,31 % H.

II. 0,3108 Grm. gaben 0,8415 Grm. CO_2 = 73,83 % C und 0,1752 Grm. H_2O = 6,26 % H.

III. 0,5096 Grm. gaben bei 8° und 753 Mm. Druck 30,0 Ccm. = 7,01 % N.

Diese Zahlen lassen erkennen, dass der Körper Dicarboxäthylamarin ist.

Berechnet für $C_{21}H_{16}(CO.OC_2H_5)_2N_2$.					Gefunden.		
					I.	II.	III.
C_{27}	=	324	=	73,30 %	73,63	73,83	—
H_{26}	=	26	=	5,88	6,31	6,26	—
N_2	=	28	=	6,34	—	—	7,01
O_4	=	64	=	14,48			

Sein Entstehungsprocess verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$3C_{21}H_{18}N_2 + 2CO\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases} = C_{21}H_{16}\begin{Bmatrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{Bmatrix}N_2 + 2C_{21}H_{18}N_2.HCl.$$

Das Dicarboxäthylamarin löst sich leicht in kochendem Alkohol, in Aether aber sehr wenig und in Wasser gar nicht. Die alkoholische Lösung ist neutral.

Einwirkung von Ammoniak auf Dicarboxäthylamarin.

Dicarboxäthylamarin wurde in zugeschmolzenen Röhren mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniak gesättigt worden war, eingeschlossen und mehrere Tage auf 100° erhitzt. Bei wiederholtem Erkaltenlassen der Röhren zeigte sich, dass die Menge der ziemlich grossen, durchsichtigen Krystalle von Dicarboxäthylamarin immer geringer wurde, und der Process konnte für beendet gehalten werden, als nur noch äusserst feine, büschelförmig verwachsene, weisse Krystalle bemerkbar waren. Nach dem Oeffnen der Röhren, wobei sich kein Druck bemerkbar machte, wurde der Inhalt derselben zur Verjagung des Ammoniaks erhitzt. Dabei lösten sich die ausgeschiedenen Krystalle. Nur eine kleine Menge eines pulverigen, auch in kochendem Alkohol vollkommen unlöslichen Körpers blieb zurück. Er wurde durch Filtriren entfernt. Das Filtrat setzte nach dem Erkalten nur einige Krystalle unzersetzten Dicarboxäthylamarins ab. Als aber dasselbe auf ein ganz geringes Volumen abgedunstet worden war, gestand es zu einem weissen, käsigen Krystallbrei. Derselbe wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, doch musste hierbei langes und heftiges Erhitzen vermieden werden, wenn sich die Lösung in Folge eingetretener Zersetzung nicht trüben sollte. Die so erhaltenen Krystalle wurden nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse verwandt.

I. 0,249 Grm. gaben 0,6714 Grm. CO_2 = 73,53 % C und 0,1454 Grm. H_2O = 6,44 % H.

II. 0,2267 Grm. gaben 0,6143 Grm. CO_2 = 73,89 % C und 0,1316 Grm. H_2O = 6,44 % H.

III. 0,2762 Grm. gaben bei 11° und 757 Mm. Bar. 23,5 Ccm. = 10,04 % N.

Demnach lag ein Körper vor, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix} CO.N(C_2H_5)H \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}\right\}N_2$$

ausgedrückt werden kann.

Berechnet.					Gefunden.		
					I.	II.	III.
C_{27}	=	324	=	73,47	73,53	73,89	—
H_{27}	=	27	=	6,12	6,44	6,44	—
N_3	=	42	=	9,52	—	—	10,04
O_3	=	16	=	10,88			

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung dieses Körpers:

$$C_{21}H_{16}(CO.OC_2H_5)_2N_2 + NH_3 = C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}CO.N(C_2H_5)H\\ CO.OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O.$$

Derselbe löst sich ausserordentlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in sehr kleinen, rosettenförmig verwachsenen, seideglänzenden Nadeln. Seine Lösung bläut stark rothes Lackmuspapier; mit Säure giebt er gut krystallisirende Salze.

1. Das salzsaure Salz $C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl$ bildet stark glänzende Prismen und ist in heissem Wasser wie in heissem Alkohol leicht löslich.

0,253 Grm. gaben 0,0817 Grm. AgCl = 7,98 % Cl.
Berechnet: 7,64 „ „

2. Wird eine heisse, wässerige, mässig concentrirte Lösung dieses Salzes mit heisser Lösung von Platinchlorid vermischt, so scheidet sich beim Erkalten ein gut krystallisirtes, orangefarbiges Doppelsalz, $(C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$ aus.

0,3019 Grm. verloren bei 110° 0,0043 Grm. = 1,40 % H_2O.
Berechnet: 1,37 „ „
0,2966 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,046 Grm. = 15,51 % Pt.
Berechnet: 15,29 „ „

3. Das schwefelsaure Salz setzt sich aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in ziemlich grossen Krystallen ab.

Kochende verdünnte Kalilauge greift die Base $C_{27}H_{27}N_3O$ nicht an; aber beim Kochen mit conc. Lauge tritt unter Entwickelung des Geruches nach Bittermandelöl Zersetzung ein.

Um durch Darstellung von Spaltungsprodukten Auf-

schluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, wurde derselbe im geschlossenen Rohr mit starker Salzsäure einige Stunden auf 170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein geringer Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt, der durch geringe Krystallausscheidung etwas getrübt war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich aller Rückstand leicht und vollständig löste. Als nun diese Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure abgedunstet wurde, ergab sich, dass durch das Erhitzen mit Salzsäure zwei neue Verbindungen gebildet worden waren. Denn es schied sich aus der noch wenig concentrirten Lösung zunächst eine kleine Menge verhältnissmässig grosser, lanzenförmiger, bräunlichgelber Krystalle aus. Obschon die geringe Quantität dieser Substanz nicht zuliess, sie genauer zu untersuchen, so wurde doch wenigstens durch das Aussehen derselben und durch ihre Löslichkeit in kaltem Wasser die Vermuthung, dass sie das salzsaure Salz der mit Salzsäure erhitzten Base sein könnte, widerlegt.

Die Hauptmenge der in kaltem Wasser gelösten Substanz konnte erst nach vollständiger Verflüchtigung des Lösungsmittels in fester Form erhalten werden und bildete dann eine weisse, unvollkommen krystallisirte Masse, welche bei längerem Verweilen im Exsiccator reichliche Mengen Salzsäure frei gab und ölig wurde.

Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers musste zwar wegen Mangel an Material vorläufig unterbleiben, aber es konnte doch beobachtet werden, dass derselbe beim Uebergiessen mit Kalilauge stark den Geruch nach Ammoniak und nach Aethylamin entwickelte. Dieses Verhalten ist charakteristisch und verdient besondere Beachtung. Denn es ist damit wohl genugsam bewiesen, dass in dem Körper, welcher durch Erhitzen von Dicarboxäthylamarin mit Ammoniak in alkoholischer Lösung entsteht, Aethylamid resp. Carboxäthylamid enthalten ist, und dass die Zusammensetzung jenes Körpers somit durch die schon mehrfach gebrauchte Formel

$$C_{21}H_{16}\begin{pmatrix} CO.N(C_2H_5)H \\ CO.OC_2H_5 \end{pmatrix}N_2$$ (Dicarboxäthylamid-amarin.)

ausgedrückt wird.

Die Hauptresultate vorliegender Untersuchung sind folgende:

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Amarin in ätherischer Lösung findet einfache Addition der reagirenden Substanzen statt; es entstehen sog. moleculare Verbindungen von geringer Beständigkeit.

Aus einer alkoholischen Lösung von Acetylchlorid-Amarin scheidet sich indifferentes Diacetylamarin ab.

Benzoylchlorid giebt mit Amarin in alkoholischer Lösung Oxäthylbenzoylamarin.

Chlorkohlensäureäther setzt sich mit Amarin in alkoholischer Lösung um zu Dicarboxäthylamarin, welches sich durch Erhitzen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung in eine Base, Dicarboxäthylamidamarin, verwandelt.

Drei der hier aufgeführten Derivate sind solche, welche durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen des Amarins entstanden sind und sich demnach dem Dimethylamarin Borodin's anreihen. Um diese Thatsachen bei Aufstellung einer Formel für das Amarin zum Ausdruck zu bringen, würde es nicht zutreffend sein, einfach nur nach der empirischen Formel und dem Entstehungsprocesse dasselbe als tertiäres Diamin:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH'' \\ C_6H_5.CH'' \\ C_6H_5.CH'' \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5CH{=}N \\ C_6H_5CH{=}N \end{matrix} \Big> C_6H_5.CH$$

zu bezeichnen; schon in dem Berichte über die Darstellung des Dimethylamarins von Borodine[1]) wird eine Formel,

$$N\left\{\begin{matrix} N(C_7H_6)_3H \\ H \\ H \end{matrix}\right. ,$$

aufgestellt, welche ausdrücken soll, dass das Amarin als

[1]) Ann. Chem. Pharm. 110, 84.

Ammoniak zu betrachten sei, in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein selbst wieder substituirtes Ammoniumatom substituirt ist, und dass 2 At. Wasserstoff im Amarin leichter substituirbar seien als das dritte. Diese Auffassung musste aber weichen, als es demselben Forscher gelang, ein Nitrosoamarin[1]) darzustellen, also eine Verwandlungsweise zu beobachten, die vielen secundären Ammoniakderivaten eigen ist. Borodine sagt: „Ist Amarin Amidbase, so muss es Diazoderivate oder deren Abkömmlinge geben; ist Amarin Imidbase, so ist die Bildung eines Nitrosoamarins vorauszusehen, in welchem die den Wasserstoff im Imid vertretende, nur lose durch Stickstoff gebundene Nitrosogruppe leicht in Stickstoffoxydform ausscheidbar und durch Wasserstoff, unter Rückbildung des Amarins wieder ersetzbar sein muss."

War somit erwiesen, dass das Amarin ein Imid enthält, so lag es zwar nahe, von dem zweiten, leicht vertretbaren Wasserstoffatome des Amarins anzunehmen, dass es auch einem Imid angehört; aber weitere Untersuchungen, und auch die vorliegende, zeigten, dass letztere Annahme anfechtbar ist.

Fischer und Troschke[2]) gelang es, das Amarin durch gemässigte Oxydation — Entziehung von 2 H — in Lophin und letzteres weiter durch stärkere Oxydation in Benzamid und Dibenzamid überzuführen. Sie begründen damit die Annahme, dass das Lophin resp. Amarin keine diphenylartige Bindung, sondern drei intakte Phenylradicale enthält, und dass zwei Kohlenstoffatome mit einander, ähnlich wie im Dibenzyl oder Stilben verkettet sein müssen.

Ein weiterer wichtiger Beitrag zur Erforschung der Constitution des Amarins wurde von Fr. R. Japp und H. H. Robinson[3]) geliefert, indem sie eine Synthese des Lophins ausführten.

Sie erhielten aus Paraoxybenzaldehyd, Ammoniak und Benzil ein Paraoxylophin, welches durch Destilliren mit

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 933.
[2]) Das. 1880, S. 706.
[3]) Das. 1882, S. 1268.

Zinkstaub in Lophin umgewandelt wird. Sie bezeichnen deshalb die Zusammensetzung des Lophins und Amarins mit den Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}C\text{—}NH\diagdown \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad\quad >C\text{—}C_6H_5 \text{ (Lophin).} \\ C_6H_5\text{—}C\text{—}N \diagup\!\!\!\diagup \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}C\text{—}NH\diagdown \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad\quad >CH\text{—}C_6H_5 \text{ (Amarin).} \\ C_6H_5\text{—}C\text{—}NH\diagup \end{array}$$

Diesen Formeln werden von Br. Radziscewsky[1]) andere gegenübergestellt. Derselbe hat beobachtet, dass Kyanphenin unter Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi Ammoniak und Lophin liefert und ist deshalb der Meinung, dass dem Lophin und Amarin die Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}C{=}N\diagdown \\ \qquad\quad \| \qquad\quad >CH\text{—}C_6H_5 \text{ (Lophin)} \\ C_6H_5\text{—}C{=}N\diagup \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}CH\text{—}NH\diagdown \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad >CH\text{—}C_6H_5 \text{ (Amarin)} \\ C_6H_5\text{—}C{=\!=}N\diagup \end{array}$$

zukommen.

R. Japp[2]) vertheidigt seine oben angeführte Ansicht und als entscheidend für die Richtigkeit seiner Lophinformel (und also auch der Amarinformel) hält er wohl mit Recht die von ihm experimentell nachgewiesene Bildung von Benzoësäure durch Erhitzen von Lophin mit Jodwasserstoffsäure. Fände sich nach Radziscewsky ein Benzaldehydrest im Lophin, so müsse bei diesem Process Benzaldehyd und weiterhin Toluol entstanden sein.

Endlich hat auch Claus[3]) in seinem neuesten Berichte über Untersuchungen, welche die Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Amarin betreffen, eine Formel für diesen Körper aufgestellt.

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 1493.
2) Das. S. 2410.
3) Das. 1882, S. 2326.

Versucht man nun auf Grund der Resultate meiner Untersuchungen eine Formel als Ausdruck für die Struktur des Amarins zu gewinnen, so lässt sich dasselbe Schema, wie es von Claus gebraucht wurde, dazu benutzen. Dabei lege ich besonderes Gewicht auf die von mir beobachtete Thatsache, dass Amarin mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung zunächst ein Additionsprodukt giebt und dass dieser Körper erst in alkoholischer Lösung sich in Diacetylamarin und salzsaures Amarin umsetzt. Die Entstehung des Amarin-Acetylchlorids geht mit grosser Wahrscheinlichkeit so vor sich, dass eins der im Amarin dreiwerthigen Stickstoffatome fünfwerthig wird:

$$\text{Amarin-Acetylchlorid} = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ HN \diagup \quad \diagdown\!\!\diagdown N \begin{smallmatrix} \diagup CH_3.CO \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix} \\ | \qquad\qquad | \\ HC \text{——} CH \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \quad C_6H_5 \end{array}$$

Befindet sich nun dieser Körper in alkoholischer Lösung, so tritt unter Betheiligung von je zwei Molekülen eine Umsetzung ein, welche wahrscheinlich mit derjenigen, wie sie von Claus für die Bildung des Dimethylamarins angenommen wird, grosse Aehnlichkeit besitzt, und welche etwa folgendermaassen verläuft. Das Chloratom des einen Moleküls tritt in Verbindung mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Salzsäure aus, welche sich mit dem durch Zerfall des zweiten Mol. Amarin-Acetylchlorid frei werdenden Amarin zu salzsaurem Amarin vereinigt. Gleichzeitig bemächtigt sich das Chloratom aus dem zweiten Amarin-Acetylchloridmolekül des Wasserstoffs des Imids im ersten Molekül, während nun das eben auch aus dem zweiten Molekül frei werdende Acidoxyl dieses Wasserstoffatom substituirt. Der Zusammensetzung des Diacetylamarins entspräche dann die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ CH_3.CO.N \diagup \quad \diagdown\!\!\diagdown N-CH_3.CO \\ HC \text{———} C \\ | \qquad | \\ C_6H_5 \quad C_6H_5 \end{array}$$

Dass ein solcher Körper im Gegensatz zu dem Dimethylamarin keine basischen Eigenschaften besitzt, wird durch den Eintritt der Säureradicale genügend erklärt.

Die Bildung des Amarin-Acetylchlorids veranlasst mich nun auch, mich gegen die Annahme der Japp'schen Amarinformel zu entscheiden. Letztere weist zwei Imide auf; es müsste also die Anlagerung des Säurechlorids an einer derselben stattfinden, aber dann würde die Verbindung den Charakter eines salzsauren Acetylamarins tragen, während anzunehmen ist, dass der Eintritt des Säureradicals den basischen Charakter des entstehenden Acetylamarins schon so weit aufhebt, dass es zur Bildung eines solchen Salzes nicht kommen kann, und dass sofort ein indifferentes Acetylamarin und freie Salzsäure, also kein Additionsprodukt entstehen würde.

II. Derivate des Furfurins.

Ein Körper, welcher mit dem Amarin in Bezug auf Bildungsweise und Eigenschaften sehr viel Uebereinstimmendes aufweist, ist das Furfurin, und es lag nahe, zu untersuchen, welches Verhalten dasselbe zeigt, wenn es der Einwirkung derselben Reagentien und unter denselben Bedingungen unterworfen wird, wie dies bei den mitgetheilten Versuchen über Amarin geschah.

Indem ich nun meine Untersuchungen mit dem Furfurin fortsetzte, hoffte ich zugleich, durch aufzufindende analoge Reactionen weitere, wenn auch nur indirecte Bestätigungen des über das Amarin Mitgetheilten zu gewinnen.

Das Furfurin hat die empirische Formel $C_{15}H_{12}O_3N_2$, besitzt wie das Amarin ziemlich stark basische Eigenschaften,

bildet wie jenes Salze, indem es sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure verbindet, und wird gewonnen aus dem isomeren Furfuramid, einem Ammoniakderivat des Brenzschleimsäurealdehyds oder Furfurols. Fownes[1]) entdeckte es beim Kochen des Furfuramids mit Kalilauge, und Bertagnini[2]) fand, dass es auch durch Erhitzen von Furfuramid auf 110°—120° entsteht. Die Constitution des Furfurins ist eben so wenig sicher aufgeklärt, wie die des Amarins, und von Ableitungsprodukten sind nur wenige bekannt. Am bemerkenswerthesten ist das von Schiff[3]) durch gelindes Erwärmen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid dargestellte Monoacetylfurfurin, ($C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2$), eine weisse krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig.[4]) Dasselbe ist indifferent, bräunt sich bei 240°, schmilzt bei ca. 250° unter vollständiger Zersetzung und konnte in ein wenig beständiges Hexabromfurfurin, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2 . Br_6$, übergeführt werden. Auch das von Davidson[5]) durch Erhitzen von Jodäthyl mit Furfurin gewonnene Jodwasserstoff-Aethylfurfurin hat besonderes Interesse. Es konnte daraus durch Silberoxyd Aethylfurfurin abgeschieden werden. Dasselbe war zwar syrupartig, lieferte aber krystallisirbares Platindoppelsalz. Auch die Darstellung der entsprechenden Amylverbindungen gelang.

Somit scheint das Furfurin nur ein leichter vertretbares Wasserstoffatom zu besitzen, und ich will schon hier bemerken, dass diese Annahme durch die Bildung einiger der von mir dargestellten Substitutionsprodukte des Furfurins Unterstützung findet.

Zur Gewinnung des Furfurins habe ich zunächst durch Destilliren von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 52.

[2]) Das. 88, 128.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1188.

[4]) Derselbe Körper wurde, wie weiter unten erwähnt, von mir auf anderem Wege gewonnen.

[5]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 851.

Furfurol dargestellt und in der von Fownes[1]) angegebenen Weise gereinigt. Versetzt man letzteres mit der mehrfachen Menge starker Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich in kurzer Zeit das noch nicht basische, durch Säuren, ja schon durch Kochen mit Wasser oder Alkohol leicht wieder in Furfurol und Ammoniak zersetzbare Furfuramid ab. Um dasselbe in das isomere basische Furfurin überzuführen, schlug ich zuerst das von Bertagnini[1]) angegebene Verfahren ein, indem ich die trockene Substanz auf 110°—120° erhitzte. Während aber bei der Darstellung des Amarins durch ein ganz gleiches Verfahren leicht ein reines Produkt und in reichlicher Menge erhalten wird, trat hier rasch eine sehr starke Bräunung, fast Schwärzung der Substanz ein und bei der Entfärbung und weiteren Reinigung zeigte sich, dass die Ausbeute kaum 10 % der zu erwartenden Menge betrug.

Viel bessere Resultate lieferte die von Fownes[1]) angewandte ursprüngliche Darstellungsweise. Kocht man Furfuramid 10—15 Minuten lang in sehr verdünnter Kalilauge, so findet man nach dem Erkalten am Boden des Gefässes theils zu einem Kuchen erstarrt, theils in feinen Nadeln das nur wenig gebräunte Furfurin. Wird dasselbe nach dem Auswaschen in einer kochenden, verdünnten Lösung von Oxalsäure, welche diese Säure im grossen Ueberschuss enthält, aufgelöst, durch Thierkohle vollständig entfärbt und heiss filtrirt, so setzt sich beim Erkalten saures oxalsaures Furfurin gut krystallisirt ab. Dieses wird in der 90- bis 100fachen Menge siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, worauf sich das Furfurin in ziemlich langen, feinen, weissen Nadeln absetzt.

Fownes giebt an, dass Furfurin unter 100° schmilzt; ich fand in Uebereinstimmung mit Schiff's Angabe, dass sein Schmelzpunkt bei 116° liegt.

I. Einwirkung von Acetylchlorid auf Furfurin.

Eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether wurde mit so viel Acetylchlorid vermischt, als dem Verhältniss von

[1]) A. a. O.

zwei Mol. Furfurin zu einem Mol. Acetylchlorid entsprach. Sofort entstand eine weisse Trübung und bald darauf eine klare Abscheidung weisser Flocken, bestehend aus mikroskopisch kleinen Nädelchen. Dieselben wurden bald abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Es war nöthig, sie sofort noch feucht unter den Exsiccator zu bringen, weil sie sonst beim Verdunsten des Aethers an der Luft in der niedergeschlagenen Feuchtigkeit zum Theil zerflossen, klebrig und bräunlich wurden. Nach dem Trocknen hielt sich der Körper unverändert, abgesehen davon, dass er durch Einwirkung des Lichtes nach und nach etwas gebräunt wurde. Er erwies sich chlorhaltig und löste sich ausserordentlich leicht in Alkohol (bis auf kleine Mengen des sich schon im ersten Stadium des Processes mit bildenden, weiter unten zu beschreibenden Körpers) mit schwach gelblicher Farbe, welche sehr bald kräftig grün wurde. Aus dieser Lösung konnte derselbe nur schlecht krystallisirt erhalten werden, und auch nur beim Abdunsten auf ein ganz geringes Volumen. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit einer genügenden Menge Aether, so wird sie sofort milchig trübe, und nach 10—15 Minuten scheiden sich daraus schön weisse, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln aus, welche, wenn sie sofort abfiltrirt wurden, weiss blieben, dagegen schmutzig grün aussahen, wenn sie längere Zeit mit der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge in Berührung blieben. Auch durch Luft und Licht wurden sie etwas gebräunt. Die Analysen ergaben, dass dieser Körper aus salzsaurem Furfurin bestand.

0,56 Grm. Subst. verloren durch Trocknen bei 100°—110° 0,031 Grm. H_2O = 5,54 %.

0,1988 Grm. gaben 0,079 Grm. AgCl = 10,94 % Cl.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3N_2 . HCl + H_2O$.		Gefunden.
H_2O	= 5,58	5,54
Cl	= 11,66	10,94

Das ätherische Filtrat, von welchem das salzsaure Furfurin getrennt worden war, setzte nach längerem Stehen einen zweiten weissen, pulverigen Körper ab. Derselbe löste

sich nicht in Wasser, fast nicht in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und schied sich daraus in kleinen, kurzen, glänzenden Krystallen ab. Auch heisser Eisessig nimmt den Körper sehr leicht auf und beim Erkalten oder beim Eingiessen der Lösung in Wasser entstehen weisse Flocken, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner, concentrisch verwachsener Nadeln erkannt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz erst im Exsiccator und dann bei 110° getrocknet, wobei sie Nichts an Gewicht verlor. Sie war luft- und lichtbeständig und chlorfrei. Wird sie im Capillarröhrchen erhitzt, so beobachtet man, dass bei 248° zunächst Schmelzung, aber dann unter starker Bräunung rasch Zersetzung eintritt. Eine Verbindung mit Säuren oder Basen konnte nicht erhalten werden, die Substanz ist vollkommen indifferent.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2254 Grm. gaben 0,5897 Grm. CO_2 = 65,29 % C und 0,0973 Grm. H_2O = 4,79 % H.

II. 0,1975 Grm. gaben 0,4722 Grm. CO_2 = 65,19 % C und 0,0861 Grm. H_2O = 4,84 % H.

III. 0,1767 Grm. gaben bei 10° und 747 Mm. Bar. 18,5 Ccm. = 9,29 % N.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass der Körper Monoacetylfurfurin ($C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2$) ist und dass sein Bildungsprocess im Sinne folgender Gleichung verlief:

$$2(C_{15}H_{12}O_3N_2) + CH_3.COCl = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2 + C_{15}H_{12}O_3N_2.HCl.$$

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{17}	204	65,80	65,29	65,19	—
H_{14}	14	4,51	4,79	4,84	—
O_4	64	20,66	—	—	—
N_2	28	9,03	—	—	9,29
	310				

Dieser Körper gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz dem schon erwähnten, von Schiff durch Erhitzen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Monoacetylfurfurin.

Bei wiederholter Darstellung dieses Körpers löste sich der Niederschlag, welcher durch Versetzen einer ätherischen Furfurinlösung mit Acetylchlorid und darauf folgendem Abdunsten des Aethers erhalten wird, und von welchem man annehmen könnte, dass er das Monoacetylfurfurin fertig gebildet, nur gemischt mit salzsaurem Amarin enthalte, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. Dies erklärt sich wohl nicht blos durch dessen mehr amorphe Beschaffenheit, sondern man ist wohl berechtigt, zu vermuthen, dass diese grössere Löslichkeit dadurch bedingt ist, dass, wie bei dem Amarin, zunächst eine sog. moleculare Verbindung des Furfurins mit Acetylchlorid entstanden ist, welche aber in alkoholischer Lösung wenig Beständigkeit besitzt und in Monoacetylfurfurin und salzsaures Furfurin zerfällt. Diese Vermuthung wird auch dadurch unterstützt, dass dann, wenn man die kalt sich rasch bildende Lösung des ursprünglichen Niederschlages erhitzt und erkalten lässt, sich nun das weniger leicht lösliche Produkt der Umsetzung (Monoacetylfurfurin) abscheidet.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Furfurin.

1. In ätherischer Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so bleibt die Flüssigkeit einige Minuten klar, aber dann beginnt eine Trübung durch Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der sich bei wiederholtem Umschütteln klar absetzt, bis nach ca. einer Stunde der Process beendet ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers löste sich der Niederschlag in kaltem Alkohol zum grösseren Theil auf; als aber erwärmt wurde, um den Rest auch in Lösung zu bringen, trat fast plötzlich Ausscheidung eines Körpers ein, der auch beim Kochen sich nur äusserst wenig löste.

Auf Grund dieser auffallenden Erscheinung glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, dass sich auch diesmal ursprünglich eine lose, moleculare Verbindung von Furfurin mit Säurechlorid gebildet hat, und dass diese, in kaltem Alkohol unzersetzt löslich, beim Erwärmen sich in salzsaures Furfurin und den schwer löslichen Körper umsetzt.

Der letztere wurde nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Im Filtrat fand sich das salzsaure Furfurin, welches durch Ueberschichten mit Aether gefällt wurde.

Der in Alkohol äusserst wenig lösliche Körper wird von Aether und Wasser gar nicht aufgenommen, ist aber durch Chloroform oder Eisessig beim Kochen ziemlich leicht in Lösung zu bringen. Aus einer Lösung in Eisessig erhält man ihn beim Erkalten oder beim Eingiessen der Lösung in Wasser in mikroskopisch kleinen, zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Nädelchen. Mit Säuren oder Basen geht er keine Verbindungen ein. Er schmilzt bei ca. 290° unter Bräunung und lässt sich in kleinen Portionen anscheinend unzersetzt sublimiren. In ganz trocknem, etwas erwärmten Zustand wird er sehr leicht elektrisch. — Chlor fand sich darin nicht.

I. 0,2136 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5338 Grm. CO_2 = 68,15 % C und 0,0984 Grm. H_2O = 5,11 % H.

II. 0,3731 Grm. gaben 0,9292 Grm. CO_2 = 67,91 % C und 0,1637 Grm. H_2O = 4,87 % H.

III. 0,2467 Grm. gaben bei 26° und 759 Mm. Bar. 15,5 Ccm. = 6,96 % N.

Diese Zahlen stimmen nicht mit der procentualen Zusammensetzung eines Monobenzoylfurfurins (berechn. C = 70,09 %), wie ich es erwartet hatte, kommen aber den Procentzahlen eines Körpers von der Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{11}\left(\begin{matrix}C_6H_5CO\\OC_2H_5\end{matrix}\right)O_3N_2$$

etwas näher.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
C_{24}	288	69,23	68,15	67,91	—
H_{21}	21	4,80	5,11	4,87	—
O_5	80	19,24	—	—	—
N_2	28	6,73	—	—	6,96

Dass der Kohlenstoffgehalt so niedrig gefunden wurde, erklärt sich vielleicht dadurch, dass die Substanz sehr schwer verbrennlich war.

2. In alkoholischer Lösung.

Eine Lösung von Furfurin in Alkohol blieb nach dem Vermischen mit Benzoylchlorid klar und auch nach wochenlangem Stehen trat keine sichtbare Veränderung ein. Um eine Ausscheidung zu veranlassen, ohne das Lösungsmittel abzudunsten und zu erwärmen, wurde die Lösung mit Aether überschichtet. Aus der so entstandenen milchigen Trübung setzten sich nicht, wie erwartet, feine lange Nadeln von salzsaurem Furfurin, sondern ziemlich grosse, dicke und glasglänzende Krystalle ab, und es war mir von besonderem Interesse, dieselben chlorhaltig zu finden. Leider ergaben die mit dem Körper ausgeführten Elementaranalysen keine nur einigermaassen übereinstimmende Zahlen, und ich muss es deshalb unterlassen, eine Meinung über die Zusammensetzung desselben auszusprechen, werde aber die Untersuchung desselben fortsetzen und hoffe, bald an einem anderen Orte darüber Weiteres mittheilen zu können.

III. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Furfurin.

Vermischt man eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit so viel Chlorkohlensäureäther, dass auf 2 Mol. des ersteren 1 Mol. des letzteren kommt, so setzt sich bald ein deutlich krystallinischer, weisser Niederschlag ab. Derselbe wurde nach dem Abdunsten des Aethers in heissem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein chlorfreier Körper in harten, glänzenden Prismen, während die Mutterlauge salzsaures Furfurin enthielt. Der chlorfreie Körper, welcher sich ganz wenig in Wasser, nicht in Aether löste, wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und zuletzt bei 100° getrocknet, wobei er Nichts verlor. Er schmolz bei 124° ohne Zersetzung unter ganz schwacher Bräunung. Verdünnte Säure und Alkalien liessen ihn unverändert.

I. 0,2746 Grm. gaben 0,6340 Grm. CO_2 = 62,96 % C und 0,1278 Grm. H_2O = 5,15 % H.

II. 0,2364 Grm. gaben 0,5487 Grm. CO_2 = 63,29 % C und 0,1061 Grm. H_2O = 4,99 % H.

III. 0,5192 Grm. gaben bei 26° und 748 Mm. Bar. 39,0 Ccm. = 8,11 % N.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel

$$C_{15}H_{11}(CO.OC_2H_5)O_3N_2$$

ableiten.

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{18}	216	63,53	62,95	63,29	—
H_{16}	16	4,70	5,15	4,99	—
O_5	80	23,75	—	—	—
N_2	28	8,02	—	—	8,11
	340				

Der analysirte Körper ist also Carboxäthylfurfurin und seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2(C_{15}H_{12}O_3N_2) + CO.Cl.OC_2H_5 = C_{15}H_{11}(CO.OC_2H_5)O_3N_2 + C_{15}H_{12}O_3N_2.HCl.$$

Aus der vorliegenden Untersuchung über das Furfurin ergiebt sich folgendes Hauptresultat: das Furfurin geht wie das Amarin mit Säurechloriden moleculare, leicht zersetzbare Verbindungen ein, aber nur ein Wasserstoffatom desselben ist durch Säureradicale leicht substituirbar. Das letztere Ergebniss ist im Hinblick auf das Verhalten des sonst so ähnlichen Amarins überraschend, und zwar um so mehr, als es Ramsay[1]) gelungen ist, zwei Wasserstoffatome des Furfurins durch Methyl zu ersetzen. Aber ich glaube, der Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, dass das Furfurin sauerstoffhaltig ist. Schon darin kann die Ursache liegen, dass das Furfurin ein stark negatives Radical nur einmal, Alkyl aber zweimal aufzunehmen vermag. Erwägt man nun, dass das Furfurin, abgesehen von seiner Entstehungsweise, dem Amarin nicht blos in Bezug auf die Bildung eines Nitrosoderivates[2]), sondern auch in Hinsicht auf die beobachtete Addition von Säurechloriden gleicht, so hat

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1836.
[2]) Schiff, Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1250.

man wohl Grund genug zur Annahme, dass seine Constitution der des Amarins auf's Genaueste entspricht.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 1882.[1]

Antimontrisulfid in wässeriger Lösung;

von

H. Schulze.

In einer früheren Arbeit[2]) ist von mir nachgewiesen, dass Arsentrisulfid gleich den Hydraten des Eisenoxydes, der Thonerde, der Kieselsäure etc. nicht nur in dem gewöhnlichen unlöslichen Zustande, sondern auch in löslicher Form aufzutreten vermag. Dieses lösliche, aber auch nur in Lösung bekannte und in derselben als Colloidsubstanz befindliche Schwefelarsen lässt sich sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige von fremden Stoffen freie Lösung der arsenigen Säure erhalten. Der nahe liegende Versuch, auf analoge Weise colloid gelöstes Antimontrisulfid herzustellen, ergab zwar insofern ein günstiges Resultat, als er die Vermuthung der Existenz einer löslichen Modification des Schwefelantimons befestigte, war jedoch deshalb nicht recht befriedigend, weil die erhaltenen Lösungen nur sehr geringe Mengen des Sulfides enthielten. Ist doch dieser Gehalt abhängig von der Menge des gelösten Antimonoxydes, welches sich in reinem Wasser nur höchst spärlich auflöst. Ohne auf diese Löslichkeit, welche gelegentlich der folgenden Untersuchungen quantitativ bestimmt wurde, bereits hier näher einzugehen, will ich nur erwähnen, dass mit Antimonoxyd gesättigtes Wasser beim Behandeln mit gasförmigem Schwefelwasserstoff eine schwach gelbliche Farbe annimmt, die schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases

---

[1]) Vorstehende Arbeit ist in meinem Laboratorium ausgeführt. und bin ich ihrer Ausführung mit Interesse gefolgt. Dieses Interesse ist indess nicht so weit gegangen, dass ich den inhaltlosen Strukturformelbildern, welche auf S. 309, 310 u. 311 stehen, beipflichte. H. K.

[2]) Dies. Journ. [2] 25 (Jahrg. 1882) S. 431.

das Maximum der Intensität erreicht. Zusatz einer Alaunlösung bewirkt Opalisiren und nach längerem Stehen das Absitzen weniger rother Flocken von Antimontrisulfid. Der zur Erlangung concentrirter Schwefelarsenlösungen eingeschlagene Weg, welcher darin bestand, dass eine wässrige Arsenigsäurelösung abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und mit neuen Mengen arseniger Säure beladen wurde, erwies sich zur Herstellung stärkerer Antimontrisulfidlösungen als viel zu mühselig und schliesslich als ganz entbehrlich, da der Zufall lehrte, in welch' anderer Richtung sich die gesuchten concentrirteren Flüssigkeiten mit weit grösserer Leichtigkeit erhalten lassen.

Obwohl keine Notiz in den Annalen unserer Wissenschaft darauf hindeutet, so wäre es doch wunderbar, wenn nicht auch andere Chemiker bereits die Beobachtung gemacht hätten, dass Brechweinsteinlösungen bei dem Versuche, sie mit Schwefelwasserstoff auszufällen, manchmal keinen Niederschlag geben, sondern sich nur tief roth färben. Die Analogie dieser Erscheinung mit der Gelbfärbung reiner Lösungen von arseniger Säure liess sofort die Vermuthung entstehen, dass hier Schwefelantimon in gelöster Form vorliege. Fast zur Gewissheit aber wurde die Vermuthung, als auf Zusatz der Lösung eines indifferenten Salzes (von Magnesiumsulfat) sofortige Abscheidung des Trisulfides in gewöhnlicher Gestalt eintrat. Die tiefrothen Lösungen enthalten nun in der That Antimontrisulfid als Colloidsubstanz gelöst, wie vorgreifend bemerkt sein möge, um die weiteren Erörterungen zu erleichtern.

Zunächst galt es die Bedingungen festzustellen, unter denen Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff nur gefärbt, nicht aber gefällt werden. Die mittelbare Ursache des verschiedenen Verhaltens konnte, da es sich um reine von fremden Stoffen freie Lösungen handelte, nur in den relativen Quantitäten des gelösten Salzes, d. h. in der verschiedenen Concentration gesucht und gefunden werden. Die demgemäss mit Flüssigkeiten verschiedenen Gehaltes systematisch angestellten Versuche, bei denen gasförmiger Schwefelwasserstoff verwendet wurde, führten zu folgenden Ergebnissen.

Lösungen, die im Liter mindestens 16—17 Grm. Brechweinstein enthalten, deren Concentration also nicht stärker als 1:60 ist, lassen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als unlösliches Sulfür ausfallen. Die etwas verdünntere Lösung von der Concentration 1:80 verhält sich schon wesentlich anders; beim Eintritt der ersten Gasblasen zeigt sich Gelb- und alsbald Rothfärbung; weitere Zufuhr von Schwefelwasserstoff bewirkt Fällung von Schwefelantimon, nach dessen Absitzen die überstehende klare Flüssigkeit rothgelb gefärbt erscheint. Aehnlich verhalten sich noch stärker verdünnte Brechweinsteinlösungen; nur ist bemerkenswerth, dass die Fällung um so später und spärlicher eintritt, und dass die geklärte Flüssigkeit um so intensiver gefärbt ist, je weiter die Verdünnung fortgeschritten. In Lösungen von der Concentration 1:200 an entstehen überhaupt keine Fällungen mehr; sie bleiben auch bei völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff klar, färben sich jedoch tief roth. Im auffallenden Lichte erscheinen sie stark getrübt und theilen demnach mit den Schwefelarsenlösungen die Eigenschaft, stark zu fluoresciren. Während also concentrirtere Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden, bleibt bei verdünnteren ein Theil des Antimonsulfüres gelöst; bei solchen aber, die weniger als 5 Grm. des Salzes im Liter enthalten, erfolgt gar keine Fällung mehr, das entstehende Trisulfid bleibt vielmehr vollständig gelöst. Sehr erklärlich ist nach alledem auch, dass manche der Lösungen, aus denen durch gasförmigen Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird, auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur Farbwandlung erleiden, weil dieses gleichzeitig verdünnend wirkt.

Ein analoges Verhalten zeigen die Lösungen anderer Antimonoxydsalze, welche alle von mehr oder minder weit gehender Verdünnung an nicht mehr gefällt, sondern nur gefärbt werden. Zu näherem Studium erschienen die Lösungen des weinsauren Antimonoxydes aus später zu erörternden Gründen besonders geeignet. Während frisch gefälltes wie auch bei niederer Temperatur getrocknetes Antimonoxydhydrat durch Weinsäure leicht gelöst werden kann, erfordert

das durch Sublimation wasserfrei und chemisch rein erhaltene Antimonoxyd zu seiner Auflösung sehr anhaltendes Digeriren mit überschüssiger Weinsäure, sodass sich eine Lösung nicht in stöchiometrischem Verhältniss herstellen lässt. Die zu den folgenden Versuchen dienende Flüssigkeit enthielt im Liter 4,30 Grm. Antimonoxyd nebst dem dreifachen Quantum Weinsäure. Der Antimonoxydgehalt war so bemessen, dass bei vollständigem Uebergang des Oxydes in das Sulfid der Liter Lösung 5,0 Grm. Antimontrisulfid enthalten musste, die zu erwartende Sulfidlösung demnach eine Concentration von 1:200 besass. Wird nun die weinsaure Antimonoxydlösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht eine sehr tief rothe, beinahe blutroth zu nennende Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar ist, im auffallenden aber undurchsichtig braunroth erscheint. Aus der ursprünglichen Antimonoxydlösung wurden alsdann durch entsprechende Verdünnung andere Lösungen von geringerem aber bekanntem Gehalte bereitet und ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Im Laufe dieser Versuche ergab sich zunächst das bemerkenswerthe Factum, dass die direct bereitete Sulfidlösung von der Concentration 1:300 in ihrem Aeusseren der aus der 1:200 lösung durch Verdünnung mit dem halben Volumen Wasser erhaltenen nicht völlig gleicht. Erstere ist etwas weniger tief gefärbt, fluorescirt minder stark und zeigt im reflectirten Lichte ein reineres Roth als letztere. Doch gilt die auch für die Schwefelarsenlösungen gefundene Regel, dass die durch Verdünnung concentrirter Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten mit den direct bereiteten Lösungen gleichen Concentrationsgrades nicht identisch sind, nur für die Schwefelantimonlösungen von höheren Gehalten. Eine Lösung von der Concentration 1:400 giebt beim Verdünnen auf 1:600 und 1:800 Flüssigkeiten von ganz derselben Beschaffenheit, wie direct bereitete gleichen Gehaltes.

In dünnen Schichten lassen diese verhältnissmässig concentrirten Lösungen deutlich erkennen, das ihr Roth stark mit Gelb vermischt ist, und dasselbe zeigt sich auch, wenn man sie verdünnt. Je mehr der Gehalt der Antimonsulfürlösungen sinkt, um so mehr schwindet die Fluorescenz und

um so mehr wandelt sich die im durchfallenden Lichte zu beobachtende Farbe in hellere Töne, bei denen das Gelb mehr und mehr hervortritt. Bei der Schwierigkeit, Farben und ihre Uebergänge durch Worte präcis zu schildern, mögen die folgenden Angaben nur ein ungefähr richtiges Bild vom Aussehen der Lösungen verschiedenen Gehaltes liefern. So ist die im Literkolben zu beobachtende Färbung einer Trisulfidlösung von der Concentration:

1 : 400	etwa himbeerroth.
1 : 600	satt gelbroth.
1 : 1000	gelbroth, auch im Reagensglas noch als gelb erscheinend.
1 : 10000	gelb, verdünntem Eisenchlorid ähnlich und noch schwach fluorescirend; im Reagensglase licht weingelb.
1 : 100000	sehr licht weingelb; im Reagensglas ist die Färbung beim Längsdurchsehen noch sehr deutlich erkennbar.
1 : 1000000	nur noch im Literkolben als gelb erkennbar.

Die Schwefelantimonlösungen sind also auch bei starken Verdünnungen noch recht intensiv gefärbt, intensiver noch als die früher beschriebenen Lösungen des colloiden Schwefelarsens.

Da das Auge die Abstufungen dieser Farben auch bei relativ kleinen Differenzen im Gehalte noch ziemlich sicher zu unterscheiden vermag, so lag der Gedanke nahe, die Bestimmung der höchst geringen Löslichkeit des Antimonoxydes in reinem Wasser derart zu versuchen, dass die mit dem Oxyde gesättigte Flüssigkeit mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt und alsdann mit Sulfidlösungen bekannten Gehaltes colorimetrisch verglichen wurde. Zu dem Zwecke wurde sublimirtes Antimonoxyd fein zerrieben und in siedendes Wasser eingetragen, zeitweilig aber ein Pröbchen abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Schon nach etwa halbstündigem Sieden nahm die bei dieser Prüfung entstehende Trisulfidfärbung nicht mehr an Intensität zu, so dass nun das Wasser als mit Antimonoxyd gesättigt angesehen werden durfte. Nunmehr wurde ein Theil der kochen-

den Flüssigkeit rasch filtrirt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Rest aber der Abkühlung überlassen und anderen Tages in gleicher Weise behandelt. Die Farbenvergleichung ergab eine Uebereinstimmung der

bei 100° gesättigten Lösung mit einer solchen von der Concentration 1:55000
bei 15° gesättigten Lösung mit einer solchen von der Concentration 1: 8900

woraus hervorgeht, dass sich 1 Theil Antimonoxyd in 64700 Thln. Wasser von 100° und in 10500 Thln. Wasser von 15° auflöst. Dieses Resultat wurde durch Titriren des gelösten Oxydes mit $^{1}/_{1000}$ Jodlösung ziemlich befriedigend bestätigt, denn es erforderten je 25 Ccm. der

bei 100° gesättigten Lösung zur Oxydation 17,2 Ccm. Jodlösung, entsprechend . . . . 0,0025112 Grm. Sb_2O_3
bei 15° gesättigten Lösung zur Oxydation 2,8 Ccm. Jodlösg., entspr. 0,0004008 „ „ ,

woraus sich eine Löslichkeit von 1:61100 für Wasser von 100° und von 1:10000 für solches von 15° berechnet.

Es liegt in dieser Uebereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen Resultate zugleich die Garantie und der Beweis dafür, dass in den mit Schwefelwasserstoff behandelten Antimonoxydlösungen alles Antimon als Sulfür vorhanden ist, dass wir also in der That Antimontrisulfid in gelöster Form vor uns haben. Auch auf andere Weise lässt sich dieser Nachweis unschwer führen. So lassen die mit Schwefelwasserstoff gesättigten rothen Lösungen — gleichviel ob der unvermeidliche Ueberschuss des Gases zuvor entfernt wurde oder nicht — auf Zusatz von gelösten Salzen sämmtliches Antimon als unlösliches Sulfür niederfallen; die abfiltrirte wasserhelle Lösung ist dann ganz frei von Antimon. Auch binden Antimonoxydlösungen genau die zur Bildung des Sulfürs nöthige Menge Schwefel. 100 Ccm. einer weinsauren Antimonoxydlösung mit genau 0,2 Grm. Sb_2O_3 wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom gelösten Gase durch Einleiten von Kohlensäure befreit. Dann wurde reines

überschüssiges Aetzkali zugegeben, mittelst Brom oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Zwei in solcher Weise ausgeführte Versuche ergaben:

0,4830 Grm. $BaSO_4$ = 0,0664 Grm. S ⎫
0,4920 „ „ = 0,0676 „ „ ⎭ statt 0,0657 (berechnet).

Die rothen Lösungen enthalten das Antimontrisulfid als Colloïdsubstanz; sie schliessen sich den gelben Lösungen des colloïden Arsentrisulfids als verwandte und in jeder Beziehung analoge Erscheinung an. Bei dialytischer Behandelung verlieren sie die beigemengten Krystalloïdstoffe, ohne ihr Aeusseres zu verändern. Sie lassen sich, wenn die Menge der mitgelösten Stoffe gering ist, ohne Zersetzung kochen; doch sind insbesondere die weinsäurehaltigen Lösungen auch bei hohem Säuregehalte in höherer Temperatur beständig, was mit der geringen Fällungsenergie der Weinsäure (s. u.) zusammenhängt und diese Säure zur Erzeugung haltbarer Trisulfidlösungen besonders geeignet erscheinen lässt. Das für viele gelöste Colloïdkörper charakteristische Bestreben, schon freiwillig in den gewöhnlichen unlöslichen Zustand überzugehen, scheint dem colloïdgelösten Schwefelantimon nur in geringem, jedenfalls aber in schwächerem Grade innezuwohnen als dem colloïdgelösten Schwefelarsen. Der allmähliche Zerfall in engen verticalen Röhren, der bei den im Uebrigen recht beständigen Arsentrisulfidlösungen eintritt, konnte bei den Lösungen des Schwefelantimons nicht wahrgenommen werden. Auch ist auffällig, dass genügend verdünnte Antimonoxydlösungen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff kaum Spuren unlöslichen Sulfürs geben, während in reinen Arsenigsäurelösungen von entsprechender Concentration zwar auch nur geringe, aber doch merkbarere Mengen der gewöhnlichen Modification entstehen.

Gleich anderen Colloïdsubstanzen ist das gelöste Antimontrisulfid völlig geschmacklos. Beim Verdunsten trocknen die rothen Lösungen zu braunrothem Firniss wasserhaltigen Sulfids ein. Zu einer sicheren Wasserbestimmung desselben bin ich bis jetzt noch nicht gelangt, da das durch längeres Dialysiren gereinigte Sulfür sich schliesslich als immer noch etwas weinsäurehaltig erwies. Die bereits von

Graham beobachtete Schwierigkeit, Colloïdsubstanzen vollständig von diffusiblen Bestandtheilen zu befreien, scheint sich demnach auch hier zu zeigen.

Dass das colloïdgelöste Schwefelantimon bei Gegenwart fremder gelöster Stoffe nicht beständig ist, dass die rothen Flüssigkeiten auf Zusatz von Säuren und Salzlösungen trübe werden und unlösliches Sulfür fallen lassen, entspricht ganz seiner Natur als Colloïdsubstanz, und insbesondere gleicht es in dieser Beziehung fast vollständig dem löslichen Arsensulfür. Sehr gut wird übrigens die Empfindlichkeit der colloïden Lösungen beider Schwefelverbindungen dadurch gekennzeichnet, dass sie sich durch Filtrirpapier, das nicht durch Auswaschen sorgfältig von allen wasserlöslichen Stoffen befreit worden ist, kaum filtriren lassen. Offenbar tritt dann augenblickliche Fällung der in das Papier eindringenden Lösung und damit Verstopfen der Poren ein.

Die früheren ausführlichen Mittheilungen über die Ausfällung des colloïden Schwefelarsens durch lösliche Körper verschiedener Art erstreckten sich nicht blos auf Angaben darüber, welche Stoffe sich indifferent gegen die colloïde Lösung verhalten und welche sie zerstören, es waren vielmehr auch die quantitativen Unterschiede in der Wirkungsfähigkeit der fällenden Stoffe dadurch fixirt worden, dass für viele derselben die Grenzverdünnungen angegeben waren, bei denen sie gegen die Colloïdsubstanz unwirksam zu werden beginnen. Die „Fällungsenergieen“ aber sind jenen Verdünnungsgraden direct proportional. Auf die an genannter Stelle niedergelegten eingehenden Erörterungen darf wohl hier einfach verwiesen werden; sie gelten in jeder Beziehung auch für das colloïde Trisulfid des Antimons. Auch für dieses wurden die Grenzverdünnungen mehrerer Stoffe, besonders aber solcher ermittelt, die bereits beim colloïden Arsensulfür Berücksichtigung gefunden hatten. Für die folgenden Stoffe wurden nach der dort beschriebenen Methode die nebenstehenden Verdünnungsgrade als Grenzen der fällenden Wirkung gefunden:

Salzsäure	1 : 270	Kobaltchlorür	1 : 3200
Schwefelsäure	1 : 140	Eisenchlorid	1 : 2500
Oxalsäure	1 : 45	Kaliumnitrat	1 : 75
Kaliumsulfat	1 : 65	Bariumnitrat	1 : 1250
Ammoniumsulfat	1 : 130	Kaliumaluminiumalaun	1 : 35000
Magnesiumsulfat	1 : 1720	Kaliumeisenalaun	1 : 800
Mangansulfat	1 : 2060	Kaliumchromalaun	1 : 40000
Natriumchlorid	1 : 135	Brechweinstein	1 : 18
Bariumchlorid	1 : 2050		
Magnesiumchlorid	1 : 5800		

Concentrirte Weinsäurelösung giebt mit ein paar Tropfen rother Schwefelantimonlösung ein klares Gemisch, das indess rasch trübe wird; die Grenzverdünnung fällt also hier mit der höchsten Concentration zusammen. Erhitzen bewirkt sofortige Fällung. Dasselbe gilt von concentrirter Rohrzucker- und Borsäurelösung, sowie von Eisessig. Concentrirte Lösungen von Chloralhydrat, Salicylsäure und arseniger Säure, Alkohol, Kohlensäure u. s. w. zerstören dagegen die Colloidsubstanz weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur. Zeigt sich schon im indifferenten Verhalten dieser Substanzen bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem colloiden Arsensulfür, so tritt dieselbe noch deutlicher hervor, wenn man die hier wie dort ermittelten Fällungsenergieen der wirksamen Stoffe mit einander vergleicht. Nur liegen die Verdünnungen, bei denen die Salze und Säuren das colloide Antimonsulfür eben noch niederzuschlagen vermögen, ausnahmslos tiefer als die für die Arsenverbindung ermittelten, was gleichfalls für die bereits früher hervorgehobene grössere Beständigkeit des ersteren spricht. Auch bei ihm aber begegnen wir denselben Beziehungen zwischen der Grösse der Fällungsenergieen und der chemischen Natur der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze, wie sie bereits für das colloide Schwefelarsen constatirt wurden. Auch hier erweisen sich die Alkalisalze als mit der geringsten fällenden Energie begabt; bei weit grösseren Verdünnungen noch wirken die Salze bivalenter Metalle zerstörend auf das Colloid, und das Maximum der Wirkungsfähigkeit findet sich bei den Salzen dreiwerthiger Metalle. Nur die Eisenoxydsalze machen von dieser Regel eine Ausnahme, die sich vielleicht auf eine

nebenläufige chemische Einwirkung (Reduction) wird zurückführen lassen. Jene Beziehungen gewinnen somit ein erhöhtes Interesse und das Bedürfniss nach ihrer weiteren Aufhellung wird um so reger, als es sich hier um eine Erscheinung von allgemeinerer Bedeutung zu handeln scheint.

Auf die fällende Wirkung gelöster Stoffe ist nun auch die Erscheinung zurückzuführen, dass nur aus concentrirteren Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird. Denn das bei der Reaction freiwerdende weinsaure Kalium vermag gleich anderen Salzen den colloiden Zustand des Schwefelantimons nur dann zu vernichten, wenn es nicht zu stark verdünnt ist. Je mehr Wasser zugegen ist, um so mehr wird die Fällungsenergie des Salzes herabgestimmt, bis sie schliesslich gleich Null wird, und das Antimonsulfür vollständig in Lösung bleibt. Uebrigens dürfte beim Beginn der Reaction auch das noch intacte Antimonylsalz selbst als den colloïdalen Zustand störend in Frage kommen. Jedenfalls aber wird man durch die eigenthümliche Verschiedenheit im Verhalten von Antimonoxydlösungen verschiedener Concentration gegen Schwefelwasserstoff ungezwungen zu dem Schlusse geführt, dass das Antimontrisulfid zunächst immer in colloider Modification entstehe; es gelange demnach immer in löslicher Form zur Erscheinung, wenn keine Stoffe zugegen sind, die unter den obwaltenden Concentrationsverhältnissen störend wirken können; das Ausfallen unlöslichen Sulfüres aber sei eine secundäre Erscheinung, veranlasst durch die Einwirkung fremder gelöster Stoffe auf die nur durch geringe Kraft in Lösung gehaltene Colloidsubstanz. Ganz dasselbe dürfte von der Entstehung unlöslichen oder colloidgelösten Arsensulfüres gelten. Da sich die arsenige Säure schon in reinem Wasser verhältnissmässig reichlich auflöst, und da bei seiner Umsetzung mit Schwefelwasserstoff kein Product entsteht, das fällend wirken könnte, so vollzieht sich in der wässrigen Lösung die Bildung des Sulfüres ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aus salzsaurer Lösung dagegen fällt sofort gelbes Trisulfid nieder,

weil die Säure momentane Umwandlung in die unlösliche Modification bewirkt.

Höchst wahrscheinlich trifft die für die beiden Sulfüre ausgesprochene Vermuthung, der colloide lösliche Zustand sei für die in Lösungen entstehenden Stoffe der primäre, der unlösliche aber gehe erst durch die gleichzeitig vorhanhandenen oder im Verlaufe der Reaction sich bildenden fremden Körper aus diesem hervor, auch für andere Substanzen zu, die uns zwar zumeist in unlöslicher Form entgegentreten, die jedoch unter Umständen gleichfalls in colloidgelöstem Zustande erhalten werden können. Insbesondere erinnern die bei der Bildung des Ferrocyankupfers zu beobachtenden Erscheinungen an die Verhältnisse, unter denen Antimonsulfür bald unlöslich, bald colloid gelöst auftritt. Ferrocyankalium fällt aus Kupfervitriollösungen diese Verbindung als röthlichbraunen gallertartigen völlig unlöslichen Niederschlag. Reagiren jedoch die beiden Salze in so starker Verdünnung aufeinander, dass ein jedes in mindestens der 2000- bis 3000fachen Menge Wasser gelöst ist, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine weinrothe Färbung der Flüssigkeit. Letztere enthält das Ferrocyankupfer in colloïdem Zustande gelöst und lässt sich durch Dialysiren vom gleichzeitig gebildeten Kaliumsalze befreien. Dass so starke Verdünnungen nothwendig sind, um Ferrocyankupfer als löslichen Körper zu erhalten, harmonirt mit der an reinen Lösungen der Colloidsubstanz gemachten Erfahrung, dass bereits sehr kleine Mengen fremdartiger Stoffe dieselbe pectös machen[1]). Die Bildung löslichen Kieselsäurehydrates beim Zersetzen gelöster (zum Theil auch fester) Silicate durch Säuren und das später eintretende Gelatiniren in Folge theilweisen Ueberganges in die unlösliche Modification ist ein besonders beachtenswerther Beleg für die Behauptung, dass die des colloiden Zustandes fähigen Körper zunächst als Colloide frei werden, wenn sie auf nassem Wege entstehen, und dass der unlösliche Zustand auf einen secundären Vorgang zurückzuführen sei. Dass man bei letzterem nicht

---

[1]) Graham, Ann. Chem. Pharm. **121**, 48.

immer nur an die fällende Thätigkeit gelöster Stoffe zu denken hat, geht schon daraus hervor, dass vielen Colloidsubstanzen die Neigung zur freiwilligen Umwandlung innewohnt, in Folge deren selbst völlig reine Lösungen in früherer oder späterer Zeit sich „zersetzen", gelatiniren oder wie immer man diese Erscheinungen bezeichnen möge. Diese Unbeständigkeit dürfte es verschulden, dass einige der auch in colloidem Zustande bekannten Stoffe bisher nur auf Umwegen in löslicher Form erhalten werden konnten, und dass sie bei dem gewöhnlichen Verfahren ihrer Abscheidung nur in der unlöslichen Gestalt auftreten. Fehlt darum auch für sie noch die Andeutung dafür, dass sie in den ersten Phasen ihrer Entstehung aus wässriger Lösung Colloide sind, so darf doch die Möglichkeit nicht bestritten werden, sie durch geeignete Abänderung der bisher ungünstigen Verhältnisse auch auf directem Wege als Colloidsubstanzen zu erhalten. Für das Ferrocyankupfer und das Kieselsäurehydrat, wie auch für die Trisulfüre des Arsens und Antimons sind die einzuhaltenden Bedingungen bekannt, und auch die Hydrate des Eisenoxydes und der Thonerde können durch geeignete Behandlung ihrer Lösungen direct als Colloide isolirt werden; insbesondere sei noch daran erinnert, dass die bei allmählichem Zusatz von freiem oder kohlensaurem Alkali zu Eisenoxydsalzen anfangs erscheinende tief rothe Färbung höchst wahrscheinlich von colloid gelöstem Oxydhydrat herrührt.

Zweifellos wird es gelingen, im Laufe der Zeit noch andere gegenwärtig nur in unlöslicher Form bekannte unorganische Körper in den löslichen Colloidalzustand überzuführen. Die mühelose Auffindung der löslichen Zustände des Arsen- und Antimonsulfüres ermuthigt gewiss zu weiterem Suchen. Besondere Beachtung dürften hierbei die Erscheinungen beanspruchen, dass an Stelle der erwarteten Abscheidung eines unlöslichen Körpers Färbung oder Farbwandlung eintritt, gleichviel ob diese dauernd ist oder der Fällung flüchtig vorausgeht.

Vorläufig sei bereits jetzt und noch vor Abschluss der im Gange befindlichen Untersuchungen mitgetheilt, dass Lösungen der selenigen Säure unter ganz bestimmten Ver-

hältnissen mit schwefliger Säure tief rothe Flüssigkeiten geben, die auf Zusatz von Salzen aller Art unlösliches Selen abscheiden. Es scheint demnach auch das Selen fähig zu sein, in colloiden Modificationen zu existiren.

Freiberg i. S., Laboratorium der Bergakademie.

Rücksichtslosigkeit chemischer Autoren gegen Verleger und das kaufende Publikum.

Wer einmal Wislicenus' Lehrbuch der organischen Chemie in die Hand bekommt, den befremdet beim ersten Blick die Raumvergeudung, welche der Autor durch den Missbrauch mit seinen chemischen Formeln und Gleichungen sich hat zu Schulden kommen lassen. Hier ein paar Beispiele als Belege:

Auf Seite 304 des Lehrbuchs nimmt die Formel des Triäthylbiurets, welche hier in natürlicher (oder vielmehr unnatürlicher) Ausdehnung wiedergegeben ist,

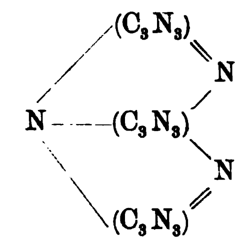
$$
\begin{array}{l}
N\begin{array}{l} / C_2H_5 \\ \backslash H \end{array} \\
| \\
CO \\
| \\
N-C_2H_5 \\
| \\
CO \\
| \\
N\begin{array}{l} / H \\ \backslash C_2H_5 \end{array}
\end{array}
$$

den Raum von 14 Zeilen ein, consumirt also, da die Seite 42 Zeilen hat, genau ein Drittheil der ganzen Columne.

Solcher Raum verschwendender Formelbilder finden sich Hunderte in den 73 Druckbogen. — Seite 75 und 77 führen nur je drei Zeilen, S. 74 und 81 nur je zwei Zeilen Text,

der übrige Raum ist mit unnöthig breiten Formelbildern gefüllt. Auch auf S. 79 sieht man nichts als Formeln.

Welcher Missbrauch mit den übermässig lang gedehnten Formel-Bindestrichen getrieben wird, lehrt u. A. folgendes auf S. 136 stehende, noch dazu sinnlose Formelbild für das Mellon:



Man geht gewiss nicht fehl in der Behauptung, dass in jedem Exemplar dieses dickleibigen Buches mehr als fünf Druckbogen an Löschpapier hätten gespart werden können, was sicher im Interesse des Verlegers und des kaufenden Publikums gelegen haben würde.

Im grossartigen Maassstabe betreibt unerhörte, sinnlose Raumvergeudung ein anderer Chemiker, Hr. Michaelis, in seiner Bearbeitung des Graham-Otto'schen Lehrbuches der anorganischen Chemie. Derselbe erreicht das auf zweierlei Weise, einmal dadurch, dass er, wie die grossen, so auch die kleinsten, unwichtigsten Capitel welche oft nicht mehr als drei Zeilen einnehmen, mit mächtigen, aus grösster und fettester Schrift gewählten Ueberschriften versieht (vergl. Bd. II, Abth. II, S. 1037), sodann dadurch, dass er die Zwischenräume, vom Schlusse des einen Capitels bis zum Anfang des folgenden, in ungebührlicher Weise ausdehnt (vgl. S. 670, wo vom Schluss des Capitels „Bor und Schwefel", welches nicht ganz eine Druckseite füllt, bis zum Anfange des nächsten Capitels „Bor und Stickstoff" mehr als eine Druckseite leer gelassen ist).

Michaelis, welcher auf diese und in noch viel schlimmerer Weise die Raumverschwendung in's Grosse treibt, kann gegenüber den damit nicht zu vergleichenden, geringeren

Vergehungen von Wislicenus, mit Franz Mohr sagen: *„Ich habe mich nie mit Kleinigkeiten abgegeben.“*

Die folgenden Blätter legen dar, dass der eben angegebene Fall nicht vereinzelt dasteht.

Man schlage Bd. II, Abth. II auf, wo Seite 1246 bis 1248 Niobverbindungen behandelt sind. Das erste dieser Blätter bringt zunächst sieben Zeilen Text als Schluss des auf der voraufgegangenen Seite begonnenen Capitels Nioboxychlorid; dann folgt ein neuer, mit der Ueberschrift „Nioboxybromid“ versehener vierzeiliger Abschnitt, hierauf ein neunzeiliger Abschnitt mit der Ueberschrift „Nioboxyfluorid.“

Damit, nämlich mit 20 Zeilen Text und zwei Ueberschriften, wird die eigentlich fünfzigzeilige Columne (1246) als gefüllt erachtet. Der Rest ist unbedruckt gelassen. Die zwei folgenden Seiten 1247 und 1248 sind jede weitaus nicht zur Hälfte mit Druckerschwärze versehen. Die erste derselben hat nur 15 Zeilen und zwei Ueberschriften, deren eine, „Niob und Schwefel“, mit grösster fetter Schrift gesetzt ist. — Die zweite Seite hat 19 Zeilen Text und eine mächtige Ueberschrift: „Niob und Stickstoff“.

Zur Aufnahme von zusammen 53 Zeilen Text auf den drei Seiten 1246—1248, und von fünf Ueberschriften, wofür der Raum von $1^1/_2$ Columnen (75 Zeilen) genügt hätte, beansprucht Hr. Michaelis den doppelten Raum, drei Columnen.

Man ist im Zweifel, was man mehr bewundern soll, das Geschick, womit Michaelis das zu Wege bringt, oder die Unverfrorenheit, womit er dem chemischen Publikum und dem Verleger solches bietet.

Auf S. 1239 ist das Capitel „Tantal und Stickstoff“ behandelt. Dasselbe besteht aus dieser, mit fettester Schrift gesetzten Ueberschrift und nur 18 Zeilen Text; dazu ist aber die ganze Columne in Anspruch genommen. Ueber die Hälfte derselben steht leer.

Seite 1121 enthält nichts als die zwei mächtigen Ueberschriften „Molybdän und Jod“ und „Molybdän und

Fluor", erstere mit fünf, letztere mit acht Zeilen Text, also zwei Ueberschriften mit zusammen 13 Zeilen Text. Auf der nächsten Seite folgt die Rubrik „Molybdän und Sauerstoff". Bis zu dieser Ueberschrift ist abermals der Raum von zehn Druckzeilen leer gelassen.

Auf S. 1134 und 1135 vermittelt den Uebergang vom Ende des Capitels „Molybdänsäure und Molybdändioxyd" zum nächsten Capitel „Molybdän und Schwefel" nahezu eine ganze leere Columne.

Auf Bogen 16, S. 256 schliesst das Capitel „Untersalpetrige Säure" mit neun Zeilen Text; der Platz für die übrigen 41 Zeilen ist nicht bedruckt.

Auf Bogen 42, S. 670 stehen gar nur acht Zeilen Text des Capitels: „Bor und Schwefel". Um für den Uebergang zum nächsten Capitel: „Bor und Stickstoff" Athem zu schöpfen, lässt Hr. Michaelis auf S. 670 nicht weniger als 42 Zeilen und auf S. 671 noch 10 Zeilen unbedruckt, zusammen mehr als eine Columne.

Auf Bogen 75 sind Seite 1196—1199 vier Capitel mit den Ueberschriften: „Uranoxysulfid", „Uran und Stickstoff", „Zur Bestimmung und Scheidung des Urans" und „Nebengruppe des Stickstoffs" behandelt. Der von diesen vier Ueberschriften dominirte Text besteht in Summa aus 80 Zeilen. Rechnen wir auf jede der vier Ueberschriften den Raum von fünf Zeilen Text, also zusammen 20 Zeilen, so ergiebt sich, dass zur Aufnahme der ganzen vier Capitel der Raum von 100 Zeilen, d. i. zwei Druckseiten ausgereicht haben würde.

Hr. Michaelis hat es durch unsinnige Platzvergeudung fertig gebracht, dafür den doppelten Raum, vier Columnen, zu verwenden.

Auf S. 1165, welche nur 16 Zeilen Text führt, und auf S. 1166 mit der grossen Ueberschrift: „Wolfram und Phosphor" und mit 19 Zeilen Text, also im Ganzen mit 40 Zeilen, füllt Hr. Michaelis zwei Columnen, vergeudet also wieder eine Columne.

Auf S. 1006 ist, ganz unmotivirt, der Raum von 27 Zeilen, auf S. 1009 der von 28 Zeilen, auf S. 1017 der von 32 Zeilen,

auf S. 994 der von 33 Zeilen, und auf S. 1027 gar der von 38 Zeilen leer geblieben; was auf den beiden Seiten 1026 und 1027 steht, hätte auf einer Columne überreichlich Platz gehabt. Hier fällt die grandiose Raumvergeudung besonders deutlich in's Auge.

Am tollsten hat Michaelis mit dem zu bedruckenden Raume der Seiten 1037—1040 gewirthschaftet. — Auf S. 1037 sind nicht weniger als drei Capitel erschöpfend behandelt, nämlich: „Thorium und Schwefel" mit 12 Zeilen Text, sodann „Thorium und Stickstoff" mit fünf, und „Thorium und Phosphor" mit gar nur drei Zeilen Text. Der gesammte Text auf S. 1037 füllt also 20 Zeilen. Der Raum für die übrigen 30 Zeilen wird von jenen drei, mit grösster, fetter Schrift gesetzten Ueberschriften consumirt.

Seite 1038 steht leer.

Seite 1039 enthält nichts, als die fünf Worte:

Die Nebengruppen der Nichtmetalle.

Seite 1040 ist .... leer.

Die sieben Seiten: 1037—1043 haben weder Seitenzahlen, noch Columnentitel!

Jedem wird sich wohl die Frage aufdrängen: Was veranlasst Herrn Michaelis zu solch' colossaler, den Verleger, wie das Bücher kaufende Publikum schädigender Raumvergeudung in seiner Bearbeitung des Graham-Otto'schen Lehrbuches?

Leipzig, im April 1883. H. Kolbe.

Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von Lupinus luteus;

von

E. Schulze und **J. Barbieri.**

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass die Eiweissstoffe der Pflanzensamen während des Keimungsvorganges eine tiefgehende Zersetzung erleiden, und dass dabei Amide in reichlicher Menge entstehen. An den Untersuchungen, welche zu diesem Ergebniss führen, haben auch wir uns betheiligt; die Objecte, mit welchen wir vorzugsweise experimentirten, waren Keimlinge des Kürbis und der gelben Lupine (Lupinus luteus). Ein Referat über die Resultate der an ersteren ausgeführten Untersuchungen ist in dieser Zeitschrift zur Publication gelangt.[1]) Aus demselben ist zu ersehen, dass in den genannten Keimlingen neben Asparagin, Tyrosin und Leucin in beträchtlicher Menge ein Amid der Glutaminsäure[2]) auftritt.

Die Lupinenkeimlinge sind für das Studium der Produkte, welche bei der mit dem Keimungsprocess verbundenen Eiweisszersetzung entstehen, besonders geeignet; denn die Lupinensamen sind sehr reich an Eiweissstoffen, verhältnissmässig arm an stickstofffreien Bestandtheilen; in Folge davon werden die aus denselben sich bildenden Keimlinge sehr reich an Eiweisszersetzungsprodukten, insbesondere dann, wenn man sie bei Lichtabschluss wachsen lässt. Wir haben die in diesen Keimlingen stattfindenden Stoffumwandelungen durch quantitative Bestimmungen zu verfolgen gesucht, so weit die für diesen Zweck verwendbaren noch sehr unvollkommenen Methoden dies gestatten. Die Ergebnisse

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 385.

[2]) Dass dieses Amid ein homologes des Asparagins ist, haben kürzlich der Eine von uns und E. Bosshard nachgewiesen (Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 312).

dieser Bestimmungen und die Schlussfolgerungen, welche sich aus denselben in Bezug auf den Stoffwechsel der Pflanze ergeben, sind von uns schon früher veröffentlicht worden[1]); möge es uns gestattet sein, im Folgenden diejenigen Resultate mitzutheilen, welche in chemischer Hinsicht einiges Interesse beanspruchen können.

Ehe wir die in den Keimlingen von uns aufgefundenen Substanzen beschreiben, wollen wir einige Bemerkungen über den Stoffgehalt der ungekeimten Lupinensamen vorausschicken. Der hauptsächlichste stickstoffhaltige Bestandtheil derselben ist ein Eiweissstoff, welchen Ritthausen als Conglutin bezeichnet und zu den Pflanzencaseïnen gezählt hat, während er nach der von Hoppe-Seyler gegebenen Eintheilung der Eiweisssubstanzen zu den Globulinen zu rechnen ist. Nach den neuesten Untersuchungen Ritthausen's[2]) wird er begleitet von Legumin. Auch findet sich in geringer Menge ein in seinen Eigenschaften dem Albumin nahe stehender Stoff vor, welcher beim Erhitzen der wässerigen Extracte sich in weissen Flocken abscheidet. Nicht eiweissartige Stickstoffverbindungen sind in den ungekeimten Samen nur in sehr geringer Quantität vorhanden. Bei einer der für unsere Versuche verwendeten Samensorten betrug der Stickstoffgehalt eines von den Eiweissstoffen befreiten wässerigen Extractes 0,46 %, bezogen auf die Trockensubstanz der entschälten Samen, während der Stickstoffgehalt der letzteren 9,63 % betrug.[3]) Was die Beschaffenheit der hier noch vorhandenen stickstoffhaltigen Substanzen betrifft, so weiss man, dass die Lupinensamen Alkaloïde enthalten. Dieselben sind von verschiedenen Forschern, insbesondere

---

[1]) Vergl. E. Schulze: „Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus", Landw. Jahrb. **9**, 689.

[2]) Dies. Journ. [2] **26**, 422.

[3]) Eine höhere Zahl fanden wir allerdings bei einer anderen Sorte von Lupinensamen für den Stickstoffgehalt eines von den Eiweissstoffen befreiten wässerigen Extractes (Landw. Jahrb. **5**, 836); doch ist diese Zahl jedenfalls dadurch erhöht worden, dass wir die betreffenden Samen, um sie bequem entschälen zu können, in Wasser hatten aufquellen lassen; dabei beginnt aber schon die Veränderung der Eiweisssubstanzen.

von Siewert[1]), H. Schulz[2]), Liebscher[3]) und G. Baumert[4]) untersucht worden. Die Quantität, in welcher diese Stoffe sich vorfinden, ist aber nur eine geringe; Siewert giebt sie für Lupinus luteus zu 0,63 % der Samen an.[5]) Da nun der Stickstoffgehalt dieses Alkaloïdgemisches 8—9 % beträgt, so würden die Samen nur ca. 0,05 % Stickstoff in Alkaloïdform enthalten.

Asparagin oder andere Amide vermochten wir aus den ungekeimten Samen nicht abzuscheiden. Dass solche Körper, falls sie überhaupt vorhanden sind, sich doch nur in geringer Menge vorfinden, beweist der Umstand, dass die aus den ungekeimten Samen dargestellten wässerigen Extracte nach dem Ausfällen mit Phosphorwolframsäure nur noch eine sehr geringe Stickstoffmenge enthielten. Dieselbe betrug für drei verschiedene, bei unseren Versuchen verwendete Samensorten (bezogen auf die Trockensubstanz der entschälten Samen):

a.	0,21 %
b.	0,37 „
c.	0,26 „
Mittel:	0,28 %

Unter den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, welche in den etiolirten Lupinenkeimlingen sich vorfinden, überragt einer, nämlich das Asparagin, an Menge alle anderen. Dasselbe lässt sich daher auch aus dem Saft der Keimlinge, sowie aus den wässerigen Extracten, welche man aus getrockneten Keimlingen dargestellt hat, mit grösster Leichtigkeit durch Krystallisation zur Abscheidung bringen; man erhält es so sogleich in gut ausgebildeten Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein sind. Proben der Krystalle dienten zur Krystallwasser- und Stickstoff-Bestimmung:

---

[1]) Landw. Versuchsstationen 12, 306.

[2]) Landw. Jahrb. 1879, S. 37.

[3]) Ber. d. landw. Instituts d. Universität Halle, Heft 2.

[4]) Landw. Versuchsstat. 27, 15.

[5]) Nach den von Liebscher gemachten Angaben lieferten 4 Ctr. Lupinensamen ungefähr 750 Grm. des Alkaloïdgemisches.

Wasserbestimmungen:

1) 1,610 Grm. Substanz gaben 0,195 Grm. = 12,11 % H_2O.
2) 0,754 „ „ „ 0,091 „ = 12,07 „ „

Stickstoffbestimmung:

0,5832 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,13148 Grm. NH_3 = 18,56 % Stickstoff.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
H_2O	= 12,00	12,11	12,07	—
N	= 18,67	—	—	18,56

Das Asparagin ist aus den Lupinenkeimlingen zuerst von Beyer[1]) abgeschieden worden; bis zu welchem Grade es sich in denselben anzuhäufen vermag, hat sich aber erst aus den Untersuchungen ergeben, welche der Eine von uns in Verbindung mit W. Umlaufft[2]) ausgeführt hat und welche wir später noch ergänzt haben. Zwölftägige Keimlinge lieferten 18—20 %, fünfzehntägige 22—23 % Asparagin (wasserfrei, berechnet auf die Trockensubstanz der Keimlinge).[3]) Je älter die etiolirten Keimlinge sind, um so grösser ist in der Regel ihr Asparagingehalt.

Am reichsten an Asparagin waren Keimlinge, welche zuerst ca. zehn Tage im Dunkeln, dann einige Wochen bei beschränktem Lichtzutritt vegetirt hatten.[4]) Dieselben ergrünten am Licht und entfalteten das erste Blättchenpaar. Ihr weiteres Wachsthum war nur ein sehr geringes; das durch Assimilation gewonnene stickstofffreie Material genügte jedoch, um sie noch längere Zeit am Leben zu erhalten (bei völligem Lichtabschluss würden sie bald zu Grunde

[1]) Landw. Versuchsstat. 9, 168.

[2]) Landw. Jahrb. 5, 821.

[3]) Um noch einige Procente höher waren die Zahlen, welche für den Asparagingehalt der Keimlinge nach der Sachsse'schen Methode gefunden wurden.

[4]) Die betreffenden Keimlinge wurden in grossen, mit reinem Flusssand gefüllten Töpfen (in einem geheizten Locale) in den Wintermonaten gezogen. In der zweiten Periode ihrer Vegetation wurden sie in der Nähe eines Fensters aufgestellt. Die Intensität des auf sie fallenden Lichtes war unter diesen Umständen nur eine geringe.

gegangen sein). Eine Vegetation solcher Pflänzchen lieferte 27,9 %, eine zweite 28,7 % Asparagin (wasserfrei, bezogen auf die Trockensubstanz der Pflänzchen).[1] Mehr als die Hälfte des Gesammtstickstoffs fiel in diesen Pflänzchen auf Asparagin.

Alle Theile der etiolirten Keimlinge enthalten Asparagin, nicht nur die Cotyledonen, sondern auch Wurzel und hypocotyles Glied, sowie die verkümmerten Blättchen, welche an solchen Keimlingen sich entwickeln. Der Asparagingehalt dieser verschiedenen Theile ist aber ein sehr ungleicher. Am reichsten daran sind Wurzel und hypocotyles Glied, deren Trockensubstanz nach 12—14tägiger Dauer der Keimung ca. 30 % Asparagin enthält, bedeutend ärmer die Cotyledonen gleichalteriger Keimlinge (mit ca. 8—9 % Asparagin), in der Mitte stehen die Blättchen. Der Asparagingehalt der Wurzel und des hypocotylen Gliedes ist schon im ersten Stadium der Keimung ein beträchtlicher, während die Cotyledonen anfangs nur sehr wenig Asparagin enthalten.

Neben dem Asparagin finden sich in den Keimlingen auch noch Amidosäuren vor; diese sind es, auf welche sich die folgenden Mittheilungen vorzugsweise beziehen. Wir fanden es am zweckmässigsten, für die Darstellung derselben nur die Axenorgane der Keimlinge (Wurzel und hypocotyles Glied) zu verwenden, da diese am reichsten daran sind. Für die Verarbeitung dieser Pflanzentheile wählten wir nach mehrfachen Versuchen das folgende Verfahren als das bequemste: Das lufttrockne Untersuchungsmaterial wurde fein zerrieben und sodann mehrere Male mit Weingeist von ca. 90 Volumprocenten in der Hitze extrahirt. Die Extracte wurden der Destillation unterworfen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, das von diesem Nie-

[1]) Analytische Belege: a) Zur Extraction wurden 2,613 Grm. trockner Pflänzchen verwendet, erhalten wurden 0,731 Grm. = 27,9 % Asparagin (wasserfrei). b) 5,17 Grm. trockner Pflänzchen gaben 1,468 Grm. = 28,7 % Asparagin (wasserfrei). Vom Gewicht des so gewonnenen Asparagins wurde die in demselben vorhandene geringe Aschemenge abgezogen (dieselbe betrug z. B. im zweiten Falle 0,018 Grm.).

derschlag ablaufende Filtrat vermittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nach 12—24stündigem Stehen schied sich in Krusten und krümeligen Massen eine Substanz aus, welche im Aeusseren dem unreinen Leucin glich, gemengt mit etwas Asparagin. Dieselbe wurde auf ein Leinwandfilter gebracht, durch Absaugen mittelst der Wasserluftpumpe und Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit, sodann in ammoniakhaltigem Weingeist aufgelöst (wobei das Asparagin zurückbleibt), die Lösung über Schwefelsäure gestellt, das nach einiger Zeit Ausgeschiedene noch ein oder zwei Male aus dem vorhergenannten Lösungsmittel umkrystallisirt. Das bräunlich gefärbte, anscheinend unkrystallinische Rohprodukt verwandelte sich bei dieser Behandlung in eine fast weisse, lockere krystallinische Masse, welche sich als ein Gemenge mehrerer Amidosäuren erwies.

Aus diesem Gemenge liess sich eine Amidosäure, welche durch ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten als eine Phenylamidopropionsäure[1]) erkannt wurde, in folgender Weise isoliren: Die wässerige Lösung des erwähnten Gemenges wurde in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigt. Schon in der Wärme erfolgte die Ausscheidung eines hellblauen, im Aeusseren dem Leucinkupfer ähnlichen Kupfersalzes, während eine dunkelblaue Mutterlauge übrig blieb. Dieses Kupfersalz wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und sodann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung lieferte beim Eindunsten eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Amidosäure, welche sich durch ihr Verhalten vom Leucin unterschied, vermuthlich aber noch durch etwas Leucin verunreinigt war. Um sie zu reinigen, wurde sie noch einmal in die Kupferverbindung übergeführt (was anfangs durch Sättigen der heissen wässerigen Lösung mit Kupferoxydhydrat, bei späteren Versuchen durch Fällen mit Kupferacetat geschah); letztere wurde wieder mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt,

[1]) Eine kurze Mittheilung über dieselbe haben wir in den Berichten der Berl. chem. Ges. 14, 1785 gegeben.

die daraus abgeschiedene Amidosäure aus Wasser umkrystallisirt. Sie zeigte nun folgende Eigenschaften: Aus concentrirten, noch warmen, wässerigen Lösungen scheidet sie sich in glänzenden Blättchen aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt sie in der Regel mit Krystallwasser in feinen weissen, zu Gruppen vereinigten Nadeln[1]); löst man dieselben in Wasser und dunstet die Lösung so stark ein, dass schon in der Wärme die Krystallisation beginnt, so erhält man nur Krystalle der ersteren Form (glänzende Blättchen). In kaltem Wasser löst sich die Amidosäure ziemlich schwer, leicht in heissem Wasser, wenig in Weingeist (weit reichlicher löst sie sich in letzterem Lösungsmittel, so lange sie unrein ist). Mit Millon'schem Reagens giebt sie keine Färbung. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen in einem Glasröhrchen sublimirt sie zum grossen Theile unzersetzt; bei raschem Erhitzen zerfällt sie unter Bildung charakteristischer Zersetzungsprodukte, von denen später noch die Rede sein wird. Die Elementar-Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_9H_{11}NO_2$ entsprechen, wie die folgenden Mittheilungen beweisen:

1) 0,2305 Grm. Subst. gaben 0,5475 Grm. CO_2 und 0,1490 Grm. H_2O = 64,78 % C und 7,18 % H.

2) 0,2318 Grm. Subst. gaben 0,5547 Grm. CO_2 und 0,1445 Grm. H_2O = 65,22 % C und 6,93 % H.

3) 0,425 Grm. gaben nach der Methode von Dumas[3]) 32,5 Ccm. N bei 21° und 728 Mm. Bar. = 0,035406 Grm. oder 8,80 % N.

4) 0,4010 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 31,2 Ccm. N bei 20° und 728 Mm. Bar. = 0,03416 Grm. oder 8,52 % N.

---

[1]) Es ist zweckmässig, nur eine zur vollständigen Ausfällung nicht ganz hinreichende Kupfermenge zuzusetzen, damit Leucin und andere etwa vorhandene Amidosäuren, deren Kupferverbindungen leichter löslich sind, als diejenige der Phenylamidopropionsäure, in Lösung bleiben.

[2]) Der Wassergehalt derselben stimmte jedoch mit keiner Formel überein, wahrscheinlich deshalb, weil der betreffenden Substanz auch wasserfreie Krystallblättchen beigemengt waren.

[3]) Zur Aufsammlung des Stickstoffs diente der sehr bequeme Städel'sche Apparat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 452).

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$.			Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C	=	65,45 %	64,78	65,22	—	—
H	=	6,67 „	7,18	6,93	—	—
N	=	8,45 „	—	—	8,80	8,52
O	=	19,43 „	—	—	—	—

Eine Auflösung der Amidosäure in verdünnter Salzsäure erwies sich bei einer Prüfung im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat als optisch inactiv.

Wenn man die heisse wässerige Lösung der Amidosäure mit Kupferoxydhydrat sättigt, so scheidet sich schon in der Wärme in blassblauen Krystallschuppen die schon oben erwähnte Kupferverbindung aus, welche selbst durch kochendes Wasser nicht wieder in Lösung zu bringen ist; eine gleiche Ausscheidung erfolgt, wenn man zur heissen Lösung Kupferacetat zusetzt. Die in letzterer Weise erhaltene Verbindung [1]) wurde zur Kupferbestimmung verwendet:

1) 0,3090 Grm. gaben 0,0642 Grm. CuO = 16,6 % Cu.
2) 0,2390 „ „ 0,0478 „ „ = 16,0 „ „

Berechnet für $2(C_9H_{10}NO_2)Cu$.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
Cu = 16,2 %	16,6	16,0

Mit Salzsäure giebt die Amidosäure eine in glänzenden Prismen krystallisirende, auch in Weingeist lösliche Verbindung, welche nach der Formel $C_9H_{11}NO_2HCl$ zusammengesetzt ist.[2])

Cl-Bestimmung: 0,2270 Grm. Subst. gaben 0,1622 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2HCl$.	Gefunden.
Cl = 17,6 %	17,7

Beim Eindunsten einer mit Platinchlorid vermischten Lösung dieser Verbindung schied sich ein Platindoppelsalz in hübschen, rothgelben Krystallen aus.

Die für die Elementarzusammensetzung der im Vorigen

---

[1]) Dieselbe enthält kein Krystallwasser (eine lufttrocken gemachte Probe verlor im Luftbade bei 100° nicht an Gewicht).

[2]) Beim Erhitzen der Amidosäure mit Salzsäure wurde kein Ammoniak gebildet.

beschriebenen Amidosäure gefundenen Zahlen liessen vermuthen, dass dieselbe einen aromatischen Kern enthalten müsse; die Richtigkeit dieser Vermuthung war leicht zu erweisen. Beim Erhitzen der Säure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure[1]) trat der Geruch des Benzaldehyd auf; als wir nach 3—4stündigem Kochen am Rückflusskühler die Flüssigkeit erkalten liessen, schied sich aus derselben eine Substanz aus, welche die Eigenschaften der Benzoësäure besass. Sie war schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirte aus dieser Lösung in dünnen glänzenden Blättern oder in Nadeln; diese Krystalle schmolzen bei 120°—121° und sublimirten bei stärkerem Erhitzen. Auch im Geruch der Dämpfe stimmte diese Substauz mit Benzoësäure überein (sie verflüchtigte sich wie diese mit den Wasserdämpfen).

Das Entstehen von Benzaldehyd und Benzoësäure bei der Oxydation unserer Amidosäure beweist, dass dieselbe zu den Monosubstitutionsprodukten des Benzols gehört; ehe wir jedoch auf die Frage nach ihrer Constitution näher eingehen, wollen wir über ihr Verhalten noch einige Angaben machen. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung[2]) und liefert dabei unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser[3]) folgende Produkte:

a) einen leicht flüchtigen Körper von eigenthümlichem Geruch[4]), welcher in der Vorlage in öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Tropfen sich absetzt;

b) einen gelben Rückstand, welcher beim Erkalten kry-

---

[1]) Auf 1 Thl. Substanz wurden 4 Thle. Kaliumbichromat und 6 Thle. concentrirter Schwefelsäure gewonnen; die letztere wurde mit dem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt.

[2]) Völliges Zusammenschmelzen findet bei 270°—280° statt, Zusammensintern (unter Gelbfärbung) aber schon bei einer tiefer liegenden Temperatur.

[3]) Die in der Vorlage sich condensirenden Wassertröpfchen wurden dadurch identificirt, dass wasserfreier Kupfervitriol in Berührung mit denselben blau wurde.

[4]) Derselbe zeigt Aehnlichkeit mit dem Geruche, welchen die gelben Blüthen der Kapuzinerkresse besitzen.

stallinisch wird, bei starker Steigerung der Temperatur anscheinend unzersetzt sublimirt.

Die unter a) aufgeführte Substanz löste sich in verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von Kohlensäure. Beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb ein salzsaures Salz in schönen Krystallblättchen zurück. Die wässerige Lösung desselben gab auf Zusatz von Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, welcher in viel heissem Wasser sich löste; aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten orangegelbe Krystallblättchen aus; in Weingeist sind dieselben wenig löslich. Bei der Analyse dieser Krystalle wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,2848 Grm. Subst. gaben 0,3060 Grm. CO_2 und 0,0985 Grm. H_2O = 29,30 % C und 3,84 % H.

2) 0,4140 Grm. Subst. gaben 15,5 % N bei 24° u. 726 Mm. Bar. = 0,01658 Grm. oder 4,01 % N.

3) 0,1685 Grm. Subst. gaben 0,0500 Grm. Pt = 29,68 %.

4) 0,1845 „ „ „ 0,0552 „ „ = 29,92 „.

Die bei diesen Analysen gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $2(C_8H_{11}NHCl)PtCl_4$.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C	= 29,47 %	29,30	—	—	—
H	= 3,68 „	3,84	—	—	—
N	= 4,30 „	—	4,01	—	—
Pt	= 29,86 „ [1]	—	—	29,68	29,92
Cl	= 32,69 „	—	—	—	—

Der freien Base kommt demnach die Formel $C_8H_{11}N$ zu. Dieselbe wurde bei der Destillation des salzsauren Salzes mit Kalk als farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch erhalten. Beim Stehen an der Luft verwandelte sie sich unter Anziehung von Kohlensäure in eine krystallinische Masse. In Wasser war sie ziemlich löslich zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Durch Oxydation vermittelst Chromsäuremischung lieferte sie Benzoësäure. Sie muss demnach entweder $C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$ (also ein Homologes des Benzylamins) oder $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$ sein.

[1]) Pt = 194,4 (nach Seubert).

A. Bernthsen[1]) und B. Spica[2]) haben, vom Benzylcyanür ausgehend, ein Amin dargestellt, welchem sie die erstere Formel und den Namen Phenäthylamin (oder Phenyläthylamin) beilegen; dieser Körper kann mit unserer Base identisch sein.[3])

Ueber die Eigenschaften des oben unter b) aufgeführten Rückstandes ist Folgendes zu sagen: Derselbe war unlöslich in Wasser und liess sich auch durch Kalilauge oder durch verdünnte Säuren nicht in Lösung überführen; dagegen wurde er von kochendem Weingeist aufgenommen; beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung dünne Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse verfilzte Masse bildeten. Sie schmolzen bei ca. 280° und sublimirten bei stärkerem Erhitzen (dabei trat Styrolgeruch auf). Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

1) 0,1907 Grm. Subst. gaben 0,5084 Grm. CO_2 und 0,1142 Grm. H_2O = 72,70 % C und 6,65 % H.

2) 0,2004 Grm. Subst. gaben 0,5345 Grm. CO_2 und 0,1200 Grm. H_2O = 72,75 % C und 6,65 % H.

3) 0,2972 Grm. Subst. gaben 25,2 Ccm. N bei 17° und 730 Mm. Bar. = 0,028068 Grm. = 9,78 % N.

Diese Zahlen liegen den von der Formel C_9H_9NO geforderten Werthen nahe, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet für C_9H_9NO.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C	=	73,47 %	72,70	72,75	—
H	=	6,12 „	6,65	6,65	—
N	=	9,52 „	—	—	9,78
O	=	10,89 „	—	—	—

Vermuthlich war die für die vorstehenden Analysen benutzte Substanz nicht absolut rein. Dies erklärt sich

[1]) Ann. Chem. Pharm. **184**, 290.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 204.

[3]) Die Angaben, welche Spica für die Eigenschaften des Phenäthylamins macht, stimmen mit den oben für unsere Base gemachten recht gut überein; Bernthsen giebt an, dass das Platindoppelsalz des von ihm dargestellten Körpers sich leichter in Weingeist löse als in Wasser, was für das entsprechende Salz unserer Base nicht gilt.

daraus, dass die für ihre Darstellung verwendeten Präparate unserer Amidosäure nicht ganz frei von Beimengungen waren (der uns zur Verfügung stehende Vorrath reiner Substanz war nur ein beschränkter).

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu schliessen, dass die Zersetzung unserer Amidosäure in der Hitze nach folgenden zwei Gleichungen vor sich geht:

1) $C_9H_{11}NO_2 = C_8H_{11}N + CO_2$.
2) $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$.

Es scheint sich hier eine Analogie mit der α-Amidopropionsäure (Alanin) zu ergeben, welche beim Erhitzen im Salzsäuregas unter Wasserabspaltung Lactimid $= C_3H_5NO$ liefert, während sie zugleich zum Theil in Aethylamin und Kohlensäure-Anhydrid zerfällt[1]), nach den Gleichungen:

1) $C_3H_7NO_2 = C_2H_7N + CO_2$.
2) $C_3H_7NO_2 = C_3H_5NO + H_2O$.

Das nach der Formel C_9H_9NO zusammengesetzte Zersetzungsprodukt unserer Amidosäure würde demgemäss als Phenyllactimid zu bezeichnen sein.

So viel über das Verhalten unserer Amidosäure. Wenn man nun die Frage aufwirft, welche Constitution dieselbe besitzt, so lautet die Antwort, dass sie höchst wahrscheinlich identisch mit der von E. Erlenmeyer und A. Lipp[2]) vor Kurzem synthetisch dargestellten Phenyl-α-Amidopropionsäure (Phenylalanin) ist — welche Verbindung in naher Beziehung zum Tyrosin steht (da letzteres auf Grund der von den genannten Forschern ausgeführten schönen Untersuchung als Paraoxyphenyl-α-Amidopropionsäure zu betrachten ist).[3]) Allerdings stimmen die Eigenschaften beider Substanzen nicht vollständig überein.[4]) Unsere Amidosäure scheidet sich aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln aus, welche Krystallwasser enthalten, während das syn-

---

[1]) Preu, Ann. Chem. Pharm. **134**, 372.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 1006.

[3]) Das. **15**, 1544.

[4]) Ihre Identität erschien daher früher zweifelhaft (vergl. Tageblatt der 55. Naturforscherversammlung S. 168).

thetisch dargestellte Phenylalanin stets in glänzenden Blättchen erhalten wurde (welche im Aussehen mit den, aus heissen concentrirten Lösungen ausgeschiedenen wasserfreien Krystallen unserer Säure übereinstimmen). Das Kupfersalz unserer Säure (dargestellt durch Vermischen einer heissen wässrigen Lösung derselben mit Kupferacetat) ist wasserfrei, während das von E. Erlenmeyer und A. Lipp erhaltene Kupfersalz des Phenylalanins 2 Mol. Krystallwasser enthält, welche jedoch schon beim Trocknen über Schwefelsäure entweichen. Diesen Verschiedenheiten darf man aber wohl kein grosses Gewicht beilegen gegenüber der Thatsache, dass die Phenyl-α-Amidopropionsäure beim Erhitzen die gleichen Zersetzungsprodukte liefert, wie unsere Säure (nach einer brieflichen Mittheilung, welche Hr. Prof. Erlenmeyer uns zu machen die Güte hatte).[1]) Dies spricht dafür, dass die beiden Körper identisch sind. Zu letzterer Annahme wird man auch geführt durch die Thatsache, dass alle übrigen Isomeren, welche hier in Betracht kommen könnten[2]), in ihren Eigenschaften von unserer Amidosäure sehr weit abweichen.

Es verdient an dieser Stelle noch erwähnt zu werden, dass nach den von E. Baumann[3]) ausgeführten Versuchen unsere Phenylamidopropionsäure durch Einwirkung von Fäulnissfermenten Phenylessigsäure liefert. Dieser Vorgang ist nach den von E. Baumann (l. c.) gemachten Ausführungen analog der bei der Fäulniss stattfindenden Bildung von *p*-Oxyphenylessigsäure aus dem Tyrosin.

In einer kurzen Mittheilung, welche wir im Jahre 1881

---

[1]) Wir können dem hinzufügen, dass nach eigenen Versuchen, angestellt mit einer von Hrn. Prof. Erlenmeyer uns übersendeten Probe der Phenyl-α-Amidopropionsäure, die letztere beim Erhitzen im Glasröhrchen sich ebenso verhält, wie unsere Säure; insbesondere ist auch der Geruch der dabei auftretenden flüchtigen Produkte in beiden Fällen der gleiche.

[2]) Als solche sind zu nennen die Amidohydrozimmtsäure von E. Posen (Ann. Chem. Pharm. **195**, 143), die Amidohydratropasäure von Fittig u. Wurster (das. **195**, 158) und die α-Amidohydratropasäure von F. Tiemann (Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1981).

[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **7**, 282.

über die Phenylamidopropionsäure gemacht haben[1]), wurde erwähnt, dass dieselbe vermuthlich auch unter den Produkten sich vorfindet, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Säuren und durch Barytwasser entstehen. Wir haben später an einem anderen Orte[2]) noch einige Thatsachen mitgetheilt, welche gleichfalls für diese Annahme sprechen. Hier gehen wir auf diese Frage deshalb nicht ein, weil wir sie demnächst in einer anderen Abhandlung ausführlicher zu behandeln gedenken.

Ueber die Quantität, in welcher die Phenylamidopropionsäure in den Lupinenkeimlingen enthalten ist, lassen sich genaue Angaben nicht machen. Aus den Axenorganen von Lupinenkeimlingen, welche 2—3 Wochen bei Lichtabschluss vegetirt hatten, erhielten wir pro 100 Thle. Trockensubstanz 1—2 Thle. des früher erwähnten Amidosäurengemenges.[3]) In diesem Gemenge machte die Phenylamidopropionsäure ohne Zweifel den in grösster Menge vorhandenen Bestandtheil aus. Ihre Trennung von den anderen, daneben vorhandenen Amidosäuren liess sich natürlich nicht ohne beträchtlichen Materialverlust bewerkstelligen, so dass die Ausbeute an reiner Substanz $^1/_2$ pCt. betrug.[4])

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1785.

[2]) Tageblatt der Naturforscherversammlg. in Eisenach, letzte Nummer, S. 168.

[3]) Die verschiedenen Vegetationen von Lupinenkeimlingen, welche für unsere Versuche verwendet wurden, enthielten nicht stets den gleichen Gehalt an Amidosäuren — soweit sich dies nach den rohen Quantitätsbestimmungen, welche wir ausführten, beurtheilen lässt. Vielleicht war die Qualität der Samen von Einfluss (es kamen solche aus verschiedenen Jahrgängen zur Verwendung), vielleicht auch die Temperatur, bei welcher die Keimlinge gezogen wurden.

[4]) Um die oben mitgetheilten Untersuchungen ausführen zu können, hatten wir eine sehr grosse Menge von Lupinenkeimlingen nöthig. Das im Ganzen verarbeitete Quantum lufttrocknen Materials wog ungefähr 8 Kgrm.; davon fällt auf die Axenorgane, welche zur Gewinnung der oben beschriebenen Amidosäure benutzt wurden, nur etwa die Hälfte. Die frischen Keimlinge enthalten nach 2—3 wöchentlicher Keimung bei Lichtabschluss nur 5—6 % Trockensubstanz. Zur Gewinnung von 8 Kgrm. Trockensubstanz sind demnach ungefähr 150 Kgrm. frische Keimlinge erforderlich.

Die Abscheidung der Amidosäuren aus den Extracten war ohne Zweifel eine unvollständige; in den dickflüssigen Mutterlaugen blieb jedenfalls ein ansehnlicher Theil jener, in unreinem Zustande leicht löslicher Stoffe zurück. Trotz der verhältnissmässig geringen Ausbeute wird daher vermuthlich der Gehalt der Lupinenkeimlinge an Phenylamidopropionsäure kein unbeträchtlicher sein.

Alle Vegetationen dieser Keimlinge, welche wir bis jetzt untersuchten, lieferten uns Phenylamidopropionsäure.

Die im Vorigen beschriebene Phenylamidopropionsäure wurde, wie sich aus den von uns gemachten Mittheilungen ergiebt, aus dem Kupfersalz gewonnen, welches sich ausschied, als die heisse wässrige Lösung des aus den Keimlingen dargestellten Amidosäurengemenges mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde. Ein beträchtlicher Theil der Amidosäuren blieb in Verbindung mit Kupfer in der von jenem Kupfersalz abfiltrirten tiefblauen Flüssigkeit gelöst. Ehe wir die Resultate mittheilen, welche bei Untersuchung dieser Lösung erhalten wurden, sind einige Vorbemerkungen über das Verhalten der Kupferverbindungen der Amidosäuren zu machen.

Bekanntlich geben viele von den bei der Eiweisszersetzung entstehenden Amidosäuren Kupferverbindungen, welche in Wasser sehr wenig löslich sind. Sättigt man z. B. eine Lösung von reiner Asparaginsäure in der Hitze mit Kupferoxydhydrat, so scheidet sich beim Erkalten jene Säure als Kupferverbindung fast vollständig aus; ähnlich verhält sich Glutaminsäure. Wird eine Lösung von reinem Leucin ebenso behandelt, so scheidet sich schon in der Wärme eine, auch mit heissem Wasser nicht wieder in Lösung zu bringende Kupferverbindung aus, welche aber nur einen Theil des Leucins enthält; der andere Theil desselben bleibt in der Flüssigkeit in Form einer löslichen Verbindung.

Die beschriebenen Erscheinungen treten aber nur auf, wenn man mit reinen Amidosäuren experimentirt. Gemenge verschiedener Amidosäuren verhalten sich in der Regel anders. Führt man z. B. ein Gemenge von Glutaminsäure und

Asparaginsäure in die Kupferverbindungen über, so erfolgt die Ausscheidung der letzteren beim Erkalten nur langsam und unvollständig. Ebenso ist es mit dem Leucin; wenn eine wässrige Lösung von unreinem, d. h. mit anderen Amidosäuren etc. gemengtem Leucin mit Kupferoxyd gesättigt wird, so scheidet sich beim Erkalten in der Regel gar kein Leucinkupfer aus; erst beim Eindampfen der Flüssigkeit erhält man eine Ausscheidung. Es hat den Anschein, als ob die Kupferverbindungen der Amidosäuren sich bis zu einem gewissen Grade gegenseitig in Lösung halten.[1])

Im Hinblick auf diese Thatsachen liess es sich von vornherein erwarten, dass auch das Kupfersalz der Phenylamidopropionsäure sich aus der blauen Lösung, welche wir beim Sättigen des Amidosäuregemenges mit Kupferoxydhydrat erhielten, beim Erkalten nicht vollständig ausscheiden würde. Ebenfalls war zu erwarten, dass etwa noch vorhandenes Leucin nicht, oder doch nur zum Theile, in den Kupferniederschlag eingehen würde. Diese Erwartungen wurden denn auch durch die Untersuchung des blauen Filtrats bestätigt. Als wir dasselbe im Wasserbade bis fast zur Trockne eindunsteten[2]) und die zurückgebliebenen Kupferverbindungen mit heissem Wasser behandelten, waren dieselben nicht vollständig wieder in Lösung zu bringen, es blieb ein nicht unbeträchtlicher Rückstand. Derselbe lieferte bei der Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff ein Amidosäuregemenge, in welchem neben Phenylamidopropionsäure auch Leucin nicht zu fehlen schien; denn dieses Gemenge gab beim Erhitzen im Röhrchen ein starkes weisses, wolliges Sublimat. Um dieses Gemenge noch auf Phenylamidopropionsäure zu verarbeiten, wurde es in Wasser gelöst und die heisse Lösung mit Kupferacetat vermischt; der dabei erhaltene Niederschlag lieferte bei der Zersetzung Phenylamido-

---

[1]) Diese Erscheinung ist früher schon von Hofmeister (Zur Kenntniss der Amidosäuren, Ann. Chem. Pharm. 189, 6) constatirt worden.

[2]) Schon während des Eindunstens entstanden am Rande der Flüssigkeit und auf der Oberfläche Ausscheidungen einer krystallinischen Kupferverbindung.

propionsäure; doch war das so erhaltene Präparat auch nach dem Umkrystallisiren vermuthlich noch unrein (gemengt mit einer geringen Menge anderer Amidosäuren). Der grössere Theil der in der früher erwähnten Lösung enthaltenen Kupferverbindungen war auch nach dem Eindunsten durch heisses Wasser leicht wieder in Lösung zu bringen. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde vermittelst Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und sodann zur Krystallisation verdunstet, die dabei resultirende, undeutlich krystallinische Masse mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Sie verwandelte sich hierbei in eine aus durchscheinenden, glänzenden Blättchen bestehende Substanz, welche im Aussehen sehr grosse Aehnlichkeit mit Leucin zeigte; sie löste sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in starkem Weingeist, ziemlich leicht in heissem verdünntem Weingeist. Auch beim Erhitzen im Röhrchen war kein Unterschied vom Leucin zu bemerken; die erwähnte Substanz verflüchtigte sich vollständig zu einem weissen wolligen Sublimat; bei stärkerem Erhitzen trat ein Geruch auf, der ähnlich demjenigen, welchen Leucin bei der Zersetzung entwickelt. Eine Verschiedenheit vom Leucin aber zeigte sich im Verhalten gegen Kupferoxydhydrat; es erfolgte keine Ausscheidung einer schwer löslichen Kupferverbindung, als die wässrige Lösung der Krystalle mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde; ebenso wenig beim Erhitzen dieser Lösung mit Kupferacetat. Dass hier in der That eine vom Leucin verschiedene Amidosäure vorlag, wurde bewiesen durch die Elementaranalyse; dieselbe lieferte Zahlen, welche auf die Zusammensetzung der Amidovaleriansäure (= $C_5H_{11}NO_2$) passen, wie die folgenden Mittheilungen beweisen:

1) 0,2018 Grm. Subst. gaben 0,3810 Grm. CO_2 und 0,1750 Grm. H_2O = 51,48 % C und 9,66 % H.

2) 0,1892 Grm. Subst. gaben 0,3560 Grm. CO_2 und 0,1650 Grm. H_2O = 51,31 % C und 9,68 % H.

Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$.			Gefunden. 1.	2.
C	=	51,28 %	51,48	51,31
H	=	9,40 „	9,66	9,68
N	=	11,96 „	—	—
O	=	27,36 „	—	—

Um noch eine Bestätigung für die obige Formel zu erhalten, wurde die Stickstoffmenge bestimmt, welche unsere Säure nach dem Verfahren von R. Sachsse u. W. Kormann[1]) mit salpetriger Säure entwickelte. Wir erhielten folgende Zahlen:

a) 0,1910 Grm. Subst. gaben 40,2 Ccm. N bei 12° und 730 Mm. Bar. = 0,04592 Grm. N.

b) 0,2130 Grm. Subst. gaben 48,3 Ccm. N bei 15° und 728 Mm. Bar. = 0,05414 Grm. N.

Unter der, den Verhältnissen entsprechenden Annahme, dass die Hälfte dieser Stickstoffmenge aus der angewendeten Amidosäure stammt[2]), gelangt man zu dem Resultat, dass 100 Thle. der letzteren im Mittel 12,35 Thle. N geliefert haben, während sie nach der Theorie 11,96 Thle. N enthalten.

Als die Amidosäure in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volum eingedunstet und dann über Schwefelsäure gestellt wurde, schied sich eine Verbindung mit Salzsäure in kleinen prismatischen Krystallen aus. Die letzteren waren leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber nicht zerfliesslich. Nachdem sie noch einmal umkrystallisirt, dann über Aetzkali und über Schwefelsäure getrocknet worden waren, wurde ihr Chlorgehalt bestimmt:

0,3020 Grm. Subst. gaben 0,2757 Grm. AgCl = 0,0682 Grm. Cl.

Berechnet für $C_5H_{11}NO_2HCl$.	Gefunden.
Cl = 23,20 %	22,6 %

Beim Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten weingeistigen Lösung der Salzsäureverbindung scheidet sich ein Platindoppelsalz in gelbrothen, sehr leicht löslichen Krystallen aus.

---

[1]) Diese von Heinrich, E. Kern u. A. geprüfte Methode liefert für die Amidosäuren der Leucin- und der Asparaginsäure-Reihe, für Tyrosin u. s. w. brauchbare, wenn auch meist ein wenig zu hohe Resultate.

[2]) Da die Zersetzung mit salpetriger Säure nach folgender Gleichung vor sich gehen muss:

$$C_5H_{11}NO_2 + HNO_2 = C_5H_{10}O_3 + 2N + H_2O.$$

Aus einer in der Wärme mit Kupferoxydhydrat gesättigten Lösung der Amidosäure erfolgt auch beim Erkalten keine Ausscheidung. Dunstet man aber die lasurblaue Flüssigkeit im Wasserbade ein, so beginnt nach einiger Zeit schon in der Wärme ein ziemlich schwer lösliches, krystallinisches Kupfersalz sich auszuscheiden. Durch heisses Wasser liess sich dasselbe vollständig wieder in Lösung überführen.

Auf Grund der vorstehenden Mittheilungen ist der im Vorigen beschriebene Körper für Amidovaleriansäure zu erklären. Allerdings ist darauf aufmerksam zu machen, dass die für seine Darstellung verwendete Methode keine ganz sichere Garantie für die Gewinnung eines reinen, aus einer chemisch einfachen Substanz bestehenden Produktes giebt. Die über seine Eigenschaften gemachten Beobachtungen geben aber keine Veranlassung, ihn für ein Gemenge mehrerer Amidosäuren zu erklären. Hätte er z. B. aus äquivalenten Mengen von Leucin und Amidobuttersäure bestanden (was der Elementarzusammensetzung nach möglich ist), so würden wir doch wohl bei Sättigung seiner Lösung mit Kupferoxydhydrat Leucinkupfer erhalten haben.[1] Die glänzenden Blättchen, in denen die fragliche Substanz aus heissem verdünnten Weingeist krystallisirte, erschienen unter dem Vergrösserungsglase als eine homogene Masse. Gemenge von Amidosäuren krystallisiren nach den von uns gemachten Erfahrungen in der Regel weit schlechter.

Amidovaleriansäure (auch Butalanin genannt) ist früher in Pflanzen noch nicht aufgefunden worden, so weit unser Wissen reicht; dagegen ist sie durch v. Gorup-Besanez[2]) aus dem Inhalte der Pankreasdrüse vom Ochsen abgeschieden worden; ferner findet sie sich nach den Untersuchungen Schützenberger's[3]) unter den Produkten, welche bei der Zersetzung des Albumins durch Barytwasser ent-

---

[1]) Wäre dasselbe etwa durch das Kupfersalz einer daneben vorhandenen Amidosäure in Lösung gehalten worden, so hätte es doch beim Eindunsten der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser zum Theil zurückbleiben müssen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **98**, 1.

[3]) Ann. chim. phys. [5] **16**, 283.

stehen. Auf synthetischem Wege sind bis jetzt zwei Isomere dargestellt worden, nämlich die Amidoisovaleriansäure von Clark und Fittig[1]) und die Normalamidovaleriansäure von A. Lipp.[2])

Aus den in der Abhandlung Lipp's enthaltenen Mittheilungen ist zu ersehen, dass die v. Gorup-Besanez beschriebene Amidovaleriansäure in ihren Eigenschaften mit keiner der beiden synthetisch dargestellten Isomeren genau übereinstimmt, so dass man sie nicht für identisch mit einer derselben erklären kann. Schützenberger's Butalanin könnte vielleicht mit der Normalamidovaleriansäure identisch sein; doch lässt sich etwas ganz Bestimmtes darüber nicht aussagen, da Schützenberger über die Eigenschaften jener Substanz nur wenige Angaben gemacht hat.

Die aus den Lupinenkeimlingen abgeschiedene Amidovaleriansäure zeigt in ihren Eigenschaften merkliche Verschiedenheiten von der gleichnamigen Säure v. Gorup's; der Normalamidovaleriansäure ist sie sehr ähnlich — nach einer Vergleichung beider Körper, welche Herr A. Lipp unter Benutzung einer von uns übersendeten Probe unserer Säure auszuführen die Güte hatte. Indessen kann man beide Körper nicht für identisch erklären, so lange nicht constatirt ist, dass dieselben die gleichen Zersetzungsprodukte geben.

Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure sind diejenigen Bestandtheile des früher erwähnten, aus den Axenorganen der Lupinenkeimlinge abgeschiedenen Amidosäuregemenges, welche isolirt werden konnten. Dass neben denselben wahrscheinlich auch etwas Leucin vorhanden war, ist früher erwähnt worden; es gelang uns aber nicht, dasselbe von den anderen Amidosäuren zu trennen. Dagegen erhielten wir bei Verarbeitung eines aus den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge dargestellten alkoholischen Extractes eine Ausscheidung, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Weingeist die Eigen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **139**, 200.

[2]) Das. **211**, 354.

schaften des Leucins besass. Diese Substanz krystallisirte in kleinen Blättchen, welche beim Erhitzen im Glasröhrchen vollkommen das Verhalten des Leucins zeigten; als ihre wässrige Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde, schied sich eine dem Leucinkupfer gleichende Verbindung aus (Unterschied von Amidovaleriansäure). Wir erhielten diese Substanz aber nicht in genügender Menge, um ihre Identität mit Leucin auch durch die Elementaranalyse constatiren zu können.

Tyrosin fand sich in den Keimlingen jedenfalls nur in höchst geringer Menge vor. In keinem Falle haben wir beim Umkrystallisiren des früher erwähnten Amidosäurengemenges Krystalle erhalten, welche die Eigenschaften des Tyrosins zeigten; dass aber dieser Stoff nicht vollständig fehlte, scheint sich daraus zu ergeben, dass sowohl das rohe Amidosäuregemenge, als auch die beim Umkrystallisiren desselben zuerst erhaltenen Produkte mit Millon'schem Reagens schwache Rothfärbung gaben.

Da sowohl die Kürbiskeimlinge wie die Rüben neben Glutamin eine geringe Asparaginmenge enthalten, da ferner nach den Angaben von v. Gorup-Besanez in den asparaginhaltigen Wickenkeimlingen auch ein wenig Glutamin sich vorfindet, so erschien es von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass auch in den Lupinenkeimlingen dieser Stoff das Asparagin begleitet, wenn auch vielleicht nur in geringer Quantität. Den Beweis dafür haben wir aber nicht beizubringen vermocht. Wir hofften Glutaminsäure zu erhalten, wenn wir einen Extract aus den Lupinenkeimlingen, aus welchem zuvor das Asparagin durch Krystallisation möglichst vollständig entfernt worden war, nach demjenigen Verfahren auf Glutaminsäure verarbeiteten, welches wir früher auf die Extracte aus Kürbiskeimlingen und auf den Rübensaft angewendet haben. Allerdings konnten wir so nicht reine Glutaminsäure, sondern nur ein Gemenge derselben mit Asparaginsäure erhalten; es erschien jedoch möglich, eine, wenn auch nur partielle, Trennung dieser beiden Säuren zu bewerkstelligen. Trotz vielfacher Versuche vermochten wir

aber auf diesem Wege Glutaminsäure nicht zu gewinnen.[1]) Dieses negative Ergebniss berechtigt wohl nicht zu der Schlussfolgerung, dass Glutamin in den Keimlingen ganz fehlte (denn es ist ohne Zweifel kaum möglich, sehr geringe Glutaminsäure-Quantitäten aus den Extracten zur Abscheidung zu bringen, da es an einem dafür geeigneten Fällungsmittel fehlt); jedenfalls aber kann dieser Stoff nur in sehr geringer Menge vorhanden gewesen sein.

Von G. Salomon[2]) ist bekanntlich nachgewiesen worden, dass in den Keimlingen der Lupinen und anderer Gewächse Xanthin-Körper (Hypoxanthin und Xanthin) sich vorfinden. Auch in den von uns untersuchten Keimlingen waren solche Stoffe vorhanden. Zum Nachweis derselben benutzten wir das von dem genannten Forscher angegebene Verfahren. Die zerkleinerten Keimlinge wurden mit Wasser extrahirt, der Extract bis zum Syrup eingedunstet, der letztere mehrere Male mit Weingeist ausgekocht; die vereinigten weingeistigen Auszüge wurden eingedunstet, die wässrige Lösung des dabei verbliebenen Rückstandes mit Ammoniak und Silbernitrat versetzt. Es schied sich ein flockiger oder gallertartiger Niederschlag aus. Wir lösten denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in heisser Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten feine Krystalle aus, welche unter dem Mikroskop die Formen des salpetersauren Silber-Hypoxanthins zeigten. Die von denselben abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag (Xanthin-Silber?). Sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen der Keimlinge fanden sich die genannten Stoffe vor. Die Quantität derselben war gering. Aus 50 Grm. der lufttrocknen Cotyledonen erhielten wir 0,057 Grm. der oben erwähnten Silberverbindung (= 0,025 Grm. Hypoxanthin).

Dass auch Lecithin in den von uns untersuchten

---

[1]) Wir hatten einige Male eine geringe Menge eines Kupfersalzes in den Händen, welches uns glutaminsaures Kupfer zu sein schien; diese Annahme liess sich jedoch nicht erweisen.

[2]) Verhandlungen d. physiolog. Gesellschaft in Berlin, 1880—81, No. 2 u. 3.

Keimlingen sich vorfindet, ist aus folgenden Beobachtungen zu schliessen: Aus den Extracten, welche durch Behandeln der fein zerriebenen Axenorgane mit heissem Weingeist erhalten wurden, schieden sich beim Erkalten weisse Flocken ab, welche sich (nachdem sie abfiltrirt, gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst worden waren) als stickstoffhaltig erwiesen und beim Verbrennen unter Zusatz von Soda und Salpeter einen phosphorsäurehaltigen Rückstand gaben. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge entwickelten sie den Geruch nach Häringslake (nach Trimethylamin). Sie lösten sich nicht in Aether, dagegen in warmem Weingeist; die Lösung lieferte beim Erkalten eine nicht deutlich krystallinische Ausscheidung. Dass diese Substanz ein Lecithin war, dürfte wohl kaum zweifelhaft sein.

Ammoniaksalze finden sich in den frischen Keimlingen entweder gar nicht oder doch wenigstens nur in höchst geringer Menge[1]) vor. Die getrockneten Keimlinge enthielten stets etwas Ammoniak, vermuthlich deshalb, weil während des Trocknens ein geringer Theil des vorhandenen Asparagins (oder anderer stickstoffhaltiger Substanzen?) unter Ammoniakbildung zersetzt wurde.

Wir haben endlich unsere Keimlinge auch auf Peptone untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate theilen wir nur in aller Kürze mit, da sie an einem anderen Orte[2]) ausführlich publicirt worden sind. Wässrige Auszüge der frischen Keimlinge, welche durch Behandeln mit Bleioxydhydrat nach Hofmeister's Methode[3]) von den Eiweissstoffen befreit worden waren, gaben auf Zusatz von Natronlauge und verdünnter Kupferlösung stets die Rothfärbung, welche die Anwesenheit von Peptonen anzeigt; dieselbe war jedoch immer eine so

---

[1]) In den wässrigen, vermittelst Bleiessig vom Eiweiss befreiten Extracten aus frischen Lupinenkeimlingen vermochten wir u. a. mit dem Nessler'schen Reagens keine deutliche Ammoniakreaction zu erhalten; diese Extracte färben sich gelb auf Zusatz von Alkalien, die Färbung ändert sich aber gar nicht, wenn man sodann Nessler'sches Reagens zusetzt.

[2]) Journ. f. Landwirthsch. 1881, S. 285.

[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 2, 288.

schwache, dass nur eine sehr geringe Peptonmenge vorhanden sein konnte. Da es möglich erschien, dass durch die Behandlung der Extracte mit Bleioxydhydrat ein Theil der Peptone ausgefällt worden war, so wurden weitere Versuche in der Weise angestellt, dass die Extracte zur Entfernung der Eiweissstoffe nur mit Bleizucker versetzt, die Filtrate mit Phosphorwolframsäure behandelt, die so erhaltenen Niederschläge mit Barytwasser zersetzt, die von den unlöslichen Bariumverbindungen abfiltrirten Flüssigkeiten auf Peptone geprüft wurden. In späteren Versuchen benutzten wir zur Abscheidung der Eiweissstoffe auch noch das von E. Salkowski[1]) empfohlene Verfahren. Die Extracte wurden mit Kochsalz gesättigt und mit einer Mischung von concentrirter Kochsalzlösung und Eisessig versetzt. Zu den Filtraten fügten wir Phosphorwolframsäure zu; die Niederschläge wurden mit Barytwasser zerlegt, die so erhaltenen Flüssigkeiten auf Peptone geprüft.

Nach diesen Methoden konnten wir in allen Extracten Peptone nachweisen. Ueber die Quantität derselben suchten wir uns durch colorimetrische Bestimmungen annähernden Aufschluss zu verschaffen (indem wir die Färbungen, welche die peptonhaltigen Flüssigkeiten auf Zusatz von Kupferlösung annahmen, mit denjenigen von Fibrinpeptonlösungen verschiedener Concentration verglichen). Der Peptongehalt, welcher sich auf Grund dieser Bestimmungen für die Trockensubstanz der Keimlinge verschiedenen Alters berechnete, betrug im Maximum 0,5—0,6 %. Es war danach höchstens ca. 0,1 % Stickstoff in Form von Peptonen vorhanden, während der Gehalt der Keimpflanzentrockensubstanz an Gesammtstickstoff 10—12 % betrug.[2])

---

[1]) Welches vor Kurzem noch wieder von Schmidt-Mülheim verwendet worden ist (Archiv d. Physiol. 28, 287).

[2]) In den Niederschlag, welchen Phosphorwolframsäure in einem aus den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge dargestellten wässrigen Extract hervorbringt, geht ein sehr beträchtlicher Theil des Gesammtstickstoffs (bis zu 34 % desselben) ein (vgl. Landw. Versuchsstat. 26, 238). Peptone, Körper der Xanthingruppe und Alkaloïde — Stoffe, deren Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure bekannt ist — finden

Wenn wir die Resultate der im Vorigen beschriebenen Untersuchungen überblicken, so ergiebt sich, dass die Axenorgane der Lupinenkeimlinge nach 2—3wöchentlicher Dauer der Keimung ausserordentlich viel Asparagin enthalten, daneben nicht ganz unbeträchtliche Mengen von Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure. Leucin und Tyrosin sind wahrscheinlich vorhanden, aber nur in sehr geringer Quantität und konnten nicht bestimmt nachgewiesen werden.

Die Cotyledonen enthalten viel weniger Asparagin als die Axenorgane, immerhin ist dieser Stoff nach 2—3wöchentlicher Dauer der Keimung in ansehnlicher Quantität vorhanden. Amidosäuren (haupsächlich Leucin?) liessen sich aus den Cotyledonen nur in sehr geringer Menge gewinnen.

Körper der Xanthingruppe sind sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen vorhanden. Lecithin ist in den letzteren nachgewiesen und fehlt vermuthlich auch in den Cotyledonen nicht.

Peptone finden sich in den verschiedenen Theilen der Keimlinge vor, aber nur in geringer Menge.

Ueber die Bildungsweise der in den Keimlingen aufgefundenen stickstoffhaltigen Stoffe sind noch folgende Bemerkungen zu machen: Das Asparagin kann nur aus den Eiweissstoffen gebildet worden sein; denn die ungekeimten Samen enthalten nicht-eiweissartige Stickstoffverbindungen nur in so geringer Menge, dass der Stickstoff derselben nicht entfernt zur Lieferung der grossen Stickstoffquantität hinreicht, welche sich nach mehrwöchentlicher Dauer der Keimung in Form von Asparagin vorfindet. Ueber die Entstehung der Amidosäuren lässt sich zwar etwas absolut Sicheres nicht aussagen; da jedoch in den ungekeimten Samen Amidosäuren nicht aufzufinden waren, da ferner Stoffe der gleichen Art bei der

---

sich in den Keimlingen nur in geringer Menge vor; der auf diese Substanzen fallende Stickstoff kann im Ganzen nur einige Zehntel Procent der Keimpflanzentrockensubstanz betragen. Es müssen demnach in den Cotyledonen noch lösliche stickstoffhaltige Stoffe von unbekannter Natur (peptonähnliche Stoffe?) vorhanden sein, welche durch Phosphorwolframsäure gefällt werden.

Zersetzung der Eiweisssubstanzen durch Säuren und Alkalien entstehen, so muss es gewiss für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass die in den Keimlingen aufgefundenen Amidosäuren einem während des Keimungsprocesses erfolgten Zerfall von Eiweissstoffen ihre Entstehung verdanken.

Dass die Körper der Xanthingruppe bei der Zersetzung des Nucleïns sich bilden, ist bekanntlich von A. Kossel[1]) nachgewiesen worden.

Zürich, agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums, im März 1883.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

11. Ueber das Brechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen.

Vorläufige Mittheilung

von

J. Kanonnikoff.

Nach Landolt's und Brühl's Untersuchungen hat die Erforschung des Brechungsvermögens chemischer, zumal organischer Verbindungen sehr an Bedeutung gewonnen. Zum Zwecke einer weiteren Aufklärung der von ihnen angeregten Frage unterwarf ich die bei der Untersuchung des Brechungsvermögens organischer Verbindungen bereits erzielten Resultate einer eingehenden Prüfung, deren Ergebniss ich zum Gegenstande einer vorläufigen Mittheilung[2]) machte. In der Meinung, dass das Wesentlichste in der Frage über das Brechungsvermögen der Flüssigkeiten hinreichend aufgeklärt sei, wandte ich mich in der letzten Zeit an die Un-

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **5**, 267 und **6**, 422.

[2]) Journal russ. chem. Ges. **13**, 268; auch Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1697.

tersuchung des Brechungsvermögens verschiedener Körper in Lösungen, wobei ich mich der Formel von Biot:

$$\frac{n'-1}{d'} = \frac{100\frac{N-1}{D} - (100-p)\frac{n-1}{d}}{p}$$

bedient. In dieser Formel bedeutet $\frac{n'-1}{d'}$ das specifische Brechungsvermögen der gelösten Substanz, $\frac{n-1}{d}$ — das des Auflösungsmittels, $\frac{N-1}{D}$ — das der Lösung und p die Quantität des gelösten Körpers in 100 Theilen der Lösung.

Ich habe schon recht viele Substanzen in der angegebenen Richtung untersucht und bin zu dem Resultate gelangt, dass das specifische Brechungsvermögen der Körper ganz genau aus dem ihrer Lösungen berechnet werden kann, wenn nur die aufgelöste Substanz auf das Lösungsmittel nicht einwirkt. So erhielt ich z. B. für den Rohrzucker folgende Werthe:

	Die Menge des Zuckers in der Lösung.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$
1.	8,70 %	0,3509	120,00
2.	11,48 „	0,3541	120,17
3.	15,00 „	0,3500	119,70
4.	20,30 „	0,3493	119,40

Aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet, wird $R_{n_\alpha} = 119,4$ gefunden. Für Chinasäure fand ich:

	Die Menge der Säure in der Lösung.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$
1.	17,95 %	0,3532	67,81
2.	9,98 „	0,3537	67,91

Aus der Formel $C_7H_{12}O_6$ berechnet, wird $R_{n_\alpha} = 68,0$ gefunden.

Dieser Fall ist insofern interessant, als durch ihn die Meinung von der Abwesenheit der doppelten Bindungen in der Chinasäure, gleichwie die Meinung von der Abwesenheit des Einflusses der ringförmigen Bindung der Kohlen-

stoffatome, wie dieses schon Brühl[1]) annahm, bekräftigt wird.

Zu gleichen Resultaten gelangte ich bei der Untersuchung des Brechungsvermögens des Camphers, Monobromcamphers, Quercits, des Dulcits, Erythrits, der Camphersäure. Oxalsäure, des Chlorhydrats und vieler anderer Substanzen, wie dieses ausführlich in einer Abhandlung, die ich zu veröffentlichen beabsichtige, mitgetheilt werden soll. — Weil aber augenblicklich das mir zu Gebote stehende Material noch zu gering ist, so sehe ich mich veranlasst, meine Untersuchungen in der angedeuteten Richtung noch fortzusetzen.

12. Ueber eine bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt erhaltene Substanz;

von

W. Dieff.

Bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols wurde mehrere Male ein Nebenprodukt beobachtet, welches zum grössten Theil bei einer Temperatur von 165° bis 185° siedet. Dabei wurde auch bemerkt, dass diese Substanz in dem Falle erhalten wurde, wenn das zur Reaction benutzte Jodallyl nicht rein war, sondern Jodisopropyl als Beimischung enthielt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung und Constitution des oben genannten Produktes, wie auch seines Bildungsprocesses, wurden von mir unter Anleitung des Herrn Professor Alexander Saytzeff folgende Versuche angestellt.

Bestimmung der Zusammensetzung. Das Produkt vom Siedepunkt 165°—185° wurde rectificirt, wobei als Hauptportion eine Flüssigkeit von dem Siedepunkt 170° bis

[1]) Ann. Chem. Pharm. **200,** 228.

180° isolirt wurde. Aus derselben wurden durch wiederholtes Fractioniren zwei Portionen erhalten: a) mit dem Siedepunkte 174°—176°, und b) mit dem Siedepunkte 176°—177°. Die Analysen dieser beiden Fractionen gaben folgende Resultate:

Analysen der Fraction a (174°—176°):

1) 0,1475 Grm. der Substanz gaben 0,412 Grm. CO_2 u. 0,172 Grm. H_2O.
2) 0,1655 „ „ „ „ 0,466 „ „ „ 0,1915 „ „
3) 0,2340 „ „ „ „ 0,6565 „ „ „ 0,272 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.
C	76,17	76,79	76,51
H	12,95	12,85	12,91

Analysen der Fraction b (176°—177°):

1) 0,1227 Grm. der Substanz gaben 0,35 Grm. CO_2 u. 0,1462 Grm. H_2O.
2) 0,1738 „ „ „ „ 0,4970 „ „ „ 0,2070 „ „
3) 0,1735 „ „ „ „ 0,4925 „ „ „ 0,2050 „ „
4) 0,1554 „ „ „ „ 0,4425 „ „ „ 0,1870 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	77,79	77,98	77,41	77,65
H	13,23	13,23	13,12	13,36

Aus Portion a (Siedep. 174°—176°) wurde durch neues Fractioniren ein Theil mit dem Siedepunkte 175°—176° isolirt. Die Analyse dieser Fraction gab folgende Zahlen:

1) 0,1345 Grm. der Substanz gaben 0,3800 Grm. CO_2 u. 0,1650 Grm. H_2O
2) 0,2195 „ „ „ „ 0,6185 „ „ „ 0,2705 „ „
3) 0,1345 „ „ „ „ 0,3809 „ „ „ 0,1655 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.
C	77,05	76,85	77,23
H	13,63	13,69	13,67

Zur Controle der früheren Analysen wurde durch Rectificiren aus den Fractionen mit dem Siedepunkte 175°—176° und mit dem Siedepunkte 176°—177° noch eine neue Portion

von dem Siedepunkte 176° isolirt.[1]) — Die Analysen dieser letzten Portion gaben folgende Zahlen:

1) 0,1405 Grm. der Substanz gaben 0,3980 Grm. CO_2 u. 0,1705 Grm. H_2O.
2) 0,1705 „ „ „ „ 0,4845 „ „ „ 0,2040 „ „
3) 0,1710 „ „ „ „ 0,4830 „ „ „ 0,2085 „ „
4) 0,1695 „ „ „ „ 0,4800 „ „ „ 0,2010 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	77,25	77,49	77,03	77,23
H	13,48	13,29	13,54	13,17

Der bei den Analysen der Portionen mit dem Siedepunkte 175°—176°, Siedep. 176°—177° und Siedep. 176° erhaltene Procentgehalt ist, wie ersichtlich, wenig von einander verschieden und, als Mittelzahl, berechnet sich aus denselben ein Procentgehalt von

C	77,34
H	13,40

Diese Resultate stimmen annähernd auf vier Verbindungen folgender Zusammensetzung:

	Gefunden als Mittelzahl.	Berechnet für 1. $C_9H_{18}O$	2. $C_{10}H_{20}O$	3. $C_{11}H_{22}O$	4. $C_{12}H_{24}O$
C	77,34	76,05	76,92	77,64	78,26
H	13,40	12,67	12,82	12,94	13,04

Nach meiner Meinung kann man dem von mir untersuchten Produkte mit Wahrscheinlichkeit nur die durch die erste und vierte Formel ausgedrückte Zusammensetzung geben, da anderenfalls, wenn man nämlich die besser stimmende zweite und dritte Formel annimmt, bei der Bildung des von mir analysirten Produktes eine Spaltung des Kohlenstoffkerns wenigstens des einen der Ingredienzien:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO,\quad \begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH\\ | \\ CH_2J\end{matrix}\quad \text{und}\quad \begin{matrix}CH_3\\ | \\ CHJ\\ | \\ CH_3\end{matrix}$$

---

[1]) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 50°, die Temperatur am Destillirgefässe war 35°, Barom. 737,4 Mm. bei 0°.

angenommen werden müsste, was hierbei nicht leicht zulässig ist.

Um nun die Frage zu entscheiden, welcher von jenen beiden (der ersten und vierten) Formeln die Zusammensetzung des oben genannten Produktes wirklich entspricht, wurde von mir die Dampfdichtebestimmung nach A. W. Hofmann bei der Siedetemperatur des Anilins sowohl der Fraction Siedep. 174°—176°, als auch der Fraction Siedep. 176° vorgenommen.

	Fraction Sdp. 174°—176°.		Fraction Sdp. 176°.	
Substanz	0,0735	Grm.	0,0555	Grm.
Volumen des Dampfes bei 184°	94,2	Ccm.	87,4	Ccm.
Höhe d. Quecksilbersäule bei 184°	491	Mm.	532	Mm.
„ „ „ „ 25°	100	„	b. 36° 100	„
Barometer auf 0° reducirt	737,7	„	752,8	„
Spannkraft des Quecksilberdampfes bei 184°	12,54 Mm.			

Daraus berechnet sich:

	1.	2.
Dampfdichte auf Luft bezogen	5,11	4,97
„ „ Wasserstoff bezogen	73,76	71,74
Moleculargewicht	147,52	143,48

Die berechneten Moleculargewichte sind:

Für die Verbindung $C_9H_{18}O$	142
„ „ „ $C_{12}H_{24}O$	184

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den berechneten, so findet sich eine hinreichende Uebereinstimmung nur mit der Formel $C_9H_{18}O$. Wir glauben, dass die Zahlen darum nicht in gutem Einklange stehen, weil das Produkt den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ als Beimischung enthält, welcher durch Reaction von Jodallyl und Aceton auf Zink als Nebenprodukt sich bilden kann. Für die Richtigkeit dieser Voraussetzung spricht noch der Umstand, dass die Siedetemperatur dieses Kohlenwasserstoffs: $C_{12}H_{20}$[1]) sehr nahe dem Siedepunkte der von mir analysirten Substanz liegt, und die Isolirung eines von den anderen nicht ganz sicher aus-

[1]) Nach den Angaben von Prof. A. Saytzeff u. W. Nikolsky siedet die Verbindung $C_{12}H_{20}$ bei 197° (vergl. die folgende Abhandlung).

geführt werden konnte, da uns verhältnissmässig wenig Material zur Verfügung stand. Dieser Beimischung ist es auch wahrscheinlich zuzuschreiben, dass bei den Analysen ein grösserer Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten wurde, als der Formel $C_9H_{18}O$ entspricht.

Zur Bestimmung der Natur des Produktes $C_9H_{18}O$ unternahm ich vor Allem eine Untersuchung, durch welche bestimmt werden sollte, ob die analysirte Verbindung gesättigt oder ungesättigt ist. Zu diesem Zwecke habe ich anfangs das Lichtbrechungsvermögen und nachher das Verhalten des Produktes gegen Brom studirt.

Lichtbrechungsvermögen des Produktes. Meine Bestimmungen wurden unter Mitwirkung des Herrn J. Kanonnikoff mit einem Spektrogoniometer (von Fuess in Berlin verfertigt) ausgeführt. Alle Beobachtungen wurden für Wasserstofflinien, wie mit der reinen Substanz, so auch mit seiner Auflösung in Benzol ausgeführt, da das specifische Lichtbrechungsvermögen der Substanz sehr leicht aus dem specifischen Lichtbrechungsvermögen der Lösung berechnet werden kann.[1])

Das zur Auflösung angewandte Benzol hatte bei 0° 0,9000 und bei 20° 0,8818 specifisches Gewicht, sein Lichtbrechungsindex waren: $n_\alpha = 1{,}49690$, $n_D = 1{,}50165$ und $n_\beta = 1{,}51324$; $A = 1{,}47709$.

Die Brechungsindices und das spec. Gewicht der reinen Substanz, sowie auch ihrer Lösung in Benzol wurden bei gleicher Temperatur mit einer und derselben Portion (Siedep. 176°) bestimmt.

Die Resultate folgen in Tabelle A (Seite 369).

Aus dem specifischen Brechungsvermögen der Lösungen wurden nach der von Biot gegebenen Formel die specifischen Brechungsvermögen der aufgelösten Substanzen berechnet.

Auf diese Weise fand ich für die gelöste Substanz: (Siehe Tabelle B, Seite 369)

[1]) Siehe die vorhergehende Notiz von J. Kanonnikoff.

Tabelle A.

Namen.	d	n_α	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$R n_\alpha$	Diff.	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
Reine Substanz bei 17,8°	0,8290	1,43350	1,44617	1,41814	0,6626	0,5229	0,5043	74,25	71,2	+ 3,05	71,61	69,67	+ 1,94
Die Lösung No. 1 Benzol 68,52 % Substanz 31,48 „	0,8620	1,47520	1,48910	1,45835	0,7269	0,5512	0,5316	—	—	—	—	—	—
Die Lösung No. 2 Benzol 81,2 % Substanz 18,8 „	0,8710	1,48355	1,49841	1,46553	0,7772	0,5551	0,5344	—	—	—	—	—	—

Tabelle B.

Namen.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$R n_\alpha$	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
Die Lösung No. 1	0,5241	74,42	71,2	3,22	0,5111	72,57	69,67	2,90
Die Lösung No. 2	0,5191	73,71	71,2	2,51	0,5064	71,90	69,67	2,37

Die bei diesen optischen Untersuchungen erhaltenen Resultate zeigen, wenn man die von J. W. Brühl festgestellte Regel berücksichtigt, dass in der Constitution meines Produktes eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist.

Verhalten des Produktes gegen Brom. — In die Lösung der Substanz in Aether wurde unter guter Abkühlung Brom allmählig getröpfelt. Auf ein Molecül der Substanz wurden etwas mehr, als zwei Atome Brom genommen. Die Lösung absorbirte gierig Brom, und die Farbe desselben verschwand fast bis zum letzten Tropfen der genommenen Menge. Zur Entfernung des Aethers und des Ueberschusses von Brom wurde die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen. Beim Verdunsten färbte sich die Flüssigkeit braun und entwickelte Bromwasserstoff.

Die Wägung ergab folgende Resultate:

	1.	2.
Substanz	2,3678 Grm.	1,8500 Grm.
Quantität des angewandten Broms	3,0 „	2,5 „
„ „ gebundenen „	2,4557 „	1,6195 „
Berechn. für die Verbindung $C_9H_{18}OBr_2$	2,6679 „	2,0845 „

Die Analysen dieser Bromverbindung ergaben folgende Zahlen:

1) 0,5795 Grm. der Subst. 1. Darstellung gaben 0,6616 Grm. AgBr.
2) 0,4545 „ „ „ 1. „ „ 0,5172 „ „
3) 0,4505 „ „ „ 2. „ „ 0,5140 „ „

Berechnet für $C_9H_{18}OBr_2$.	Gefunden. 1.	2.	3.
Br = 52,98	48,58	48,42	48,55

Hieraus folgt, dass Brom sich augenscheinlich mit der Substanz vereinigt. Doch habe ich wohl darum nicht recht stimmende Zahlen bekommen, weil diese Bromverbindung unter Entwickelung von Bromwasserstoff partiell zerfällt.

Nachdem ich gefunden hatte, dass das Produkt die Zusammensetzung $C_9H_{18}O$, hat, und da in demselben muthmasslich eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden ist, darf man annehmen, dass dasselbe alkoholische

Natur besitzt. Um diese Schlussfolgerung zu prüfen, habe ich Untersuchungen über das Verhalten des Produktes gegen Fünffach-Chlorphosphor und Essigsäureanhydrid vorgenommen.

Verhalten des Produktes gegen PCl_5. 14 Grm. PCl_5 wurden in eine, mit aufrechtem Kühler verbundene Retorte gebracht. Darauf wurden durch den mit einem Hahn versehenen Trichter 10 Grm. der Substanz hineingetröpfelt. Die Reaction ging bei Abkühlung unter Entwickelung von HCl vor sich. Die Mischung blieb 24 Stunden in Ruhe stehen und wurde dann mit Wasser behandelt. Die hierbei aufschwimmende ölige, dunkelbraune Flüssigkeit wurde im Exsiccator getrocknet und analysirt.

1) 0,373 Grm. der Substanz gaben 0,3576 Grm. AgCl.
2) 0,370 „ „ „ „ 0,3523 „ „

In Procenten:

Berechnet für $C_9H_{17}Cl$.			Gefunden. 1.	2.
Cl	=	22,11	23,71	23,55

Beim Destilliren dieses Produktes wurde aber eine Entwickelung von HCl beobachtet und darum konnte durch Destillation das Chlorderivat nicht rein dargestellt werden. Die Fraction von 175°—185° Siedetemperatur wurde im Exsiccator über CaO getrocknet und nach der Entfernung des HCl analysirt.

0,382 Grm. der Substanz gaben 0,3153 Grm. AgCl.

In Procenten:

Berechnet für $C_9H_{17}Cl$.			Gefunden.
Cl	=	22,11	20,42

Die erhaltenen Resultate lassen sich am Wahrscheinlichsten auf die Verbindung $C_9H_{17}Cl$ zurückführen; das ursprüngliche Produkt enthält demnach muthmasslich Hydroxyl.

Verhalten des Produktes gegen Essigsäureanhydrid. 17 Grm. des Produktes und 17 Grm. Essigsäreanhydrid wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen und 24 Stunden auf 135° erhitzt. Darauf wurde die in der Glasröhre befindliche Substanz in einem Kolben mit einer geringen

Menge Wasser behandelt. Die dabei aufschwimmende ölige Flüssigkeit wurde von Wasser abgehoben und getrocknet. Beim Fractioniren dieser Flüssigkeit habe ich die Hauptportion beim Siedepunkt des unveränderten Produktes und nur kleine Mengen vom Siedepunkte 180°—195° erhalten. Um nun die Frage zu lösen, ob das Wasser in diesem Aetherbildungsprocesse nicht zersetzend auf den dargestellten Aether wirkt, habe ich das erhaltene Produkt sofort nach dem Erhitzen fractionirt, aber nur eben solche Resultate bekommen; auch hier habe ich wie im ersten Falle nur eine geringe Menge der Portion mit dem Siedepunkt 180°—195° isolirt.

Die Analyse der Produkte, die nach der oben beschriebenen 1. und 2. Darstellung erhalten waren, gaben folgende Resultate:

1) 0,1075 Grm. der Substanz gaben 0,296 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O.

2) 0,1773 Grm. der Substanz gaben 0,4858 Grm. CO_2 und 0,1930 Grm. H_2O.

In Procenten:

Berechnet für $C_9H_{17}(C_2H_3O)O$.		Gefunden.	
		1.	2.
C	= 71,74	75,03	74,72
H	= 10,87	11,83	12,09

Die Analysen entsprechen also nicht der Aetherverbindung, obwohl das Produkt einen eigenthümlichen Geruch nach Essigäthern ungesättigter Alkohole hat. In Folge dessen habe ich das Produkt wieder fractionirt und die Fraction 185°—195° analysirt:

0,1583 Grm. der Substanz gaben 0,441 Grm. CO_2 und 0,1705 Grm. H_2O.

In Procenten:

Berechn. für $C_9H_{17}(C_2H_3O)O$.		Gefunden.
C	= 71,74	75,97
H	= 10,87	11,96

Diese Zahlen harmoniren auch nicht mit der für die Aetherverbindung berechneten.

Solche negative Resultate liessen an dem Vorhandensein des Hydroxyls der ursprünglichen Verbindung zweifeln und

führten uns auf den Gedanken, wir hätten es möglicher Weise zu thun mit Dibutylketon (Valeron), welches nach Schmidt[1]) eine Siedetemperatur hat, die sehr nahe dem Siedepunkt unseres Produktes liegt, nämlich 181°—182°. — Zur Vergleichung der Eigenschaften der von mir untersuchten Substanz mit dem genannten Keton habe ich letzteres aus valeriansaurem Kalk dargestellt. Aber die hierbei resultirende Verbindung hatte mit unserem Produkte keine Aehnlichkeit.

Zum weiteren Vergleich des Produktes mit dem Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols wurde die Darstellung derselben auf folgende Weise ausgeführt. In einer Aetherlösung des Allyldimethylcarbinols wurde Natrium gelöst und mit Jodisopropyl behandelt. Die erhaltene Verbindung hatte aber wieder eine ganz andere Siedetemperatur und keine Aehnlichkeit mit unserem Produkte.

Oxydation des Produktes. Die Oxydation des Produktes wurde sowohl mittelst übermangansauren Kalis, als auch mittelst eines Gemisches von dichromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt.

Auf 26 Grm. der Substanz wurden 58 Grm. $MnKO_4$ und 1600 Grm. H_2O genommen. Die wässerige Lösung des Chamäleons wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, darauf das Produkt zugegossen, und das Ganze während zwei Tage stehen gelassen. Der hierbei gebildete Bodensatz von MnO_2 wurde abfiltrirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde eine geringe Menge der durch das Oxydiren unveränderten Substanz wieder erhalten. Eine weitere Portion von dem unveränderten Produkte wurde auch aus der beim Abdestilliren des Filtrats erhaltenen öligen Flüssigkeit gewonnen. Der Rückstand von der eben erwähnten Destillation wurde mit Schwefelsäure behandelt und weiter destillirt. Die im Destillat erhaltenen flüchtigen Säuren wurden mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 600.

1. Ausscheidung:

0,2125 Grm. des Salzes gaben 0,115 Grm. Ag, entspr. 54,11 % Ag.

2. Ausscheidung:

1) 0,2624 Grm. des Salzes gaben 0,1621 Grm. Ag, entspr. 61,77 % Ag.
2) 0,3430 „ „ „ „ 0,2110 „ „ „ 61,52 „ „

3. Ausscheidung:

0,2080 Grm. des Salzes gaben 0,1265 Grm. Ag, entspr. 60,81 % Ag.

Buttersaures Silber enthält 55,38 % Ag.
Essigsaures „ „ 64,67 „ „

Aus dem Rückstand von der Destillation wurde durch Aether eine sehr kleine Menge einer syrupartigen Säure ausgezogen, welche schlecht krystallisirende Salze gab und darum nicht analysirt werden konnte.

Zur Oxydation mittelst Chromsäuregemisch wurden in einen Kolben 23 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 40 Grm. H_2SO_4, 70 Grm. H_2O und 14 Grm. des Produktes gebracht und vier Tage stehen gelassen. Die Reaction begann sogleich nach dem Zugiessen des Produktes unter Kohlensäureentwickelung. Die Produkte der Reaction wurden mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen, wobei sammt einem saurem wässerigem Destillat circa 7 Grm. des unveränderten Produktes erhalten wurden. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisirt, auf freiem Feuer eingeengt, mit Schwefelsäure zersetzt und wieder abdestillirt. Die im letzteren Destillate erhaltenen flüchtigen Säuren wurden in Silbersalze übergeführt. — Das in der ersten Ausscheidung enthaltene Silbersalz, welches nach der Oxydation mit Chamäleon wahrscheinlich Buttersäure enthalten müsste, wurde in Calciumsalze übergeführt; doch wegen Mangel an Calziumsalz konnte ich nicht durch Krystallwasserbestimmung die Natur der sich hier bildenden Buttersäure (ob Sie Normale oder Isosäure darstellt) ermitteln.

Die Analysen des Calciumsalzes und des Silbersalzes der zweiten Ausscheidung ergaben folgende Resultate:

0,079 Grm. des Calciumsalzes gaben 0,585 Grm. $CaSO_4$, entspr. 19,91 % Ca.

Nach der Theorie berechnen sich für $(C_4H_7O_2)_2Ca$ 18,69 % Ca.
„ „ „ „ „ „ $(C_2H_3O_2)_2Ca$ 25,19 „ „

0,3952 Grm. des Silbersalzes gaben 0,238 Grm. Ag, entsprechend 60,22 % Ag.

Es berechnen sich für die Formel $C_4H_7O_2Ag$ 55,38 % Ag.

" " " " " " $C_2H_3O_2Ag$ 64,67 " "

Der durch Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene Rückstand wurde mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers erhielt man eine syrupartige Säure, welche als Bariumsalz analysirt wurde. Diese Analyse gab mir jedoch keine bestimmten Resultate.

Zur Erklärung der Bildungsweise des Produktes war es natürlich sehr wichtig, festzustellen, aus welchen der bei der Reaction angewandten Substanzen sich dasselbe gebildet, da hierdurch die Frage über die Zusammensetzung und die Natur desselben eine weitere Erklärung gefunden hätte. Zu diesem Zwecke sind von mir folgende Versuche angestellt werden.

Reaction des Jodisopropyls und Zinks auf Aceton. Es wurde bereits angeführt, dass bei dem Darstellungsprocesse des Allyldimethylcarbinols von jenem Produkte in dem Falle mehr erhalten wurde, wenn Jodallyl als Beimischung mehr Jodisopropyl enthielt. In Folge dessen wurde anfangs vorausgesetzt, dass das fragliche Produkt möglicher Weise auf Kosten des Acetons und des Jodisopropyls sich bildet. Die Möglichkeit einer Bildung von $C_9H_{18}O$ ist wahrscheinlich, wenn wir annehmen, dass Aceton sich zuerst zu Mesityloxyd condensirt und diese Verbindung dann als solche mit Jodisopropyl auf Zink nach der folgenden Gleichung reagirt:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
\| \\
CH \\
| \\
CO \\
| \\
CH_3
\end{array}
\quad + 2C_3H_7J + 2Zn = \quad
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
\| \\
CH \\
| \\
C.O(ZnC_3H_7) \\
\diagup \; \diagdown \\
CH_3 \quad C_3H_7
\end{array}
\quad + ZnJ_2.
$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \ \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ C.O(ZnC_3H_7) \\ \diagup \ \diagdown \\ CH_3 \quad C_3H_7 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \ \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ C.OH \\ \diagup \ \diagdown \\ CH_3 \quad C_3H_7 \end{array} + Zn(OH)_2 + C_3H_8.$$

Eine Mischung von gleichen Molekülen des Acetons und Jodisopropyls wurde auf getrocknetes Zink unter Abkühlung getröpfelt; sobald das Gemisch hinzugesetzt war, wurde der Inhalt der Retorte erwärmt. — Während der Reaction wurde eine Gasentwickelung beobachtet (wahrscheinlich ein Gemisch von Propylen mit Propan). Nachdem die Reaction zu Ende war, wurde der Inhalt der Retorte mit Wasser zersetzt und abdestillirt. — Die auf dem Destillate schwimmende ölige Flüssigkeit wurde von der wässerigen abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Substanz siedete bei einer Temperatur nicht über 150°. Die Hauptportion destillirte bei 125°—135° und enthielt Mesityloxyd; die anderen Portionen bestanden aus unverändertem Aceton und wahrscheinlich aus einem Gemisch von Mesityloxyd mit kleinen Mengen Phoron.

Bei dieser Reaction wurde also nur Aceton condensirt. Eine solche Erscheinung wurde schon von Pawlow[1]) bei der Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ auf Aceton beobachtet.

Reaction des Jodallyls und Zinks auf Mesityloxyd. Da bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols auch das Mesityloxyd sich bilden kann, so wurde von mir die Einwirkung des Jodallyls und Zinks auf Mesityloxyd studirt, um die Frage zu entscheiden, ob das bei dieser Reaction resultirende Produkt mit dem von mir untersuchten identisch sei. In dem Falle, wenn die eben erwähnten Produkte wirklich identisch wären, müssen wir dem von mir untersuchten Produkt die Zusammensetzung $C_9H_{16}O$ zuschreiben, wie man aus der folgenden Gleichung ersieht:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 130.

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + Zn\begin{array}{l} \diagup C_3H_5 \\ \diagdown J \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ C.OZnJ \\ \diagup \; \diagdown \\ CH_3 \quad C_3H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ COZnJ \\ \diagup \; \diagdown \\ CH_3 \quad C_3H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ C.OH \\ \diagup \; \diagdown \\ CH_3 \quad C_3H_5 \end{array} + Zn(OH)_2 + C_3H_6.$$

Die Reaction wurde ebenso wie bei der oben angegebenen Einwirkung von C_3H_7J und Zn auf Aceton ausgeführt. Die hier erhaltenen Produkte bestanden aus Diallyl und unverändertem Mesityloxyd mit einer Beimischung von geringen Mengen eines hoch siedenden Produktes, wahrscheinlich des Phorons. Das von mir untersuchte Produkt habe ich aber auch bei dieser Reaction nicht erhalten.

Reaction des Jodallyls, Jodisopropyls und Zinks auf Aceton. Diese Reaction wurde ausgeführt, um sich zu versichern, ob mein Produkt wirklich bei der Reaction der eben angegebenen Ingredienzen erzeugt werde. Zu dieser Reaction wurden gleiche Moleküle des Jodallyls und Jodisopropyls und zwei Moleküle des Acetons genommen. Hierbei wurde neben Allyldimethylcarbinol eine Substanz erhalten, welche mit meinem Produkte identisch ist.

Einwirkung des Zinks auf Allyldimethylcarbinol allein und auf ein Gemisch des letzteren mit Jodisopropyl. Um die Frage zu entscheiden, ob durch die Reaction des Jodallyls, Jodisopropyls und Zinks auf Aceton die von mir untersuchte Substanz unmittelbar aus den Ingredienzen entsteht, oder ob hier die Bildung von Allyldimethylcarbinol vorangeht, und dann auf das letztere eins von den angewandten Ingredienzen wirkt, unternahm ich folgende Versuche:

1. Durch Einwirkung von Zink auf Allyldimethylcarbinol beim Erwärmen in einem Wasserbade wurde keine Reaction beobachtet; das Carbinol erfuhr keine Veränderung.

2. Zu dem zweiten Versuche wurde eine Mischung von 30 Grm. Allyldimethylcarbinol mit 50 Grm. Jodisopropyl zu getrocknetem Zink unter Abkühlung tropfenweise gebracht. Die Reaction ging mit Energie vor sich, und es entwickelte sich ein Gas (wahrscheinlich aus einem Gemische von Propylen und Propan bestehend). Nach 24stündigem Stehen wurde die Mischung mit Wasser zersetzt, wobei eine geringe Wärmeentwicklung zu beobachten war, und dann abdestillirt. Die ölige Flüssigkeit wurde vom wässerigen Destillat abgehoben, durch Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Anfangs ging Allyldimethylcarbinol über, nachher stieg das Thermometer rasch bis 160°. Die Portion mit dem Siedep. 160°—185° gab bei wiederholtem Fractioniren ein Hauptprodukt vom Siedepunkte 173°—179°, welches den charakteristischen Geruch meines Produktes hatte. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1098 Grm. der Substanz gaben 0,314 Grm. CO_2 und 0,1365 Grm. H_2O.

In Procenten:

C	77,99
H	13,81

Bei wiederholtem Fractioniren dieser letzteren Flüssigkeit wurde eine Portion mit dem Siedepunkte 174°—178° isolirt. Die Analyse dieser Portion ergab folgende Resultate:

0,1605 Grm. der Subst. gaben 0,454 Grm. CO_2 u. 0,191 Grm. H_2O.

In Procenten:

C	77,14
H	13,22

Die hier gewonnenen Resultate stimmen also sehr gut mit den Zahlen, welche als Mittelwerthe bei der Analyse des von mir untersuchten Produktes erhalten waren:

C	77,37
H	13,40

Nach Feststellung dieser Thatsachen kann es kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass die von mir untersuchte Sub-

stanz, welche bei der Darstellung von Allyldimethylcarbinol als Nebenprodukt gewonnen wird, nur in dem Falle sich bilden kann, wenn auf das bereits fertige Allyldimethylcarbinol selbständig Jodisopropyl in Gegenwart von Zink wirkt.

Ich habe noch die Synthese des Produktes nach einer Methode versucht, die der Methode von Eltekoff[1]) und Lermontow[2]) analog ist, und zwar durch Einwirkung von Jodisopropyl auf Allyldimethylcarbinol bei Gegenwart von Zinkoxyd, Kalk oder Bariumoxyd, aber keine Resultate, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen im Wasserbade (mit Kalk wurde sogar bis 140° erwärmt) erhalten.

Nach der vorliegenden Untersuchung kann auf Grund der bei den Analysen erhaltenen Zahlen, und hauptsächlich der Dampfdichtebestimmung, für das von mir untersuchte Produkt die Zusammensetzung: $C_9H_{18}O$ als erwiesen angenommen werden. Die Resultate der optischen Untersuchungen, sowie das Verhalten gegen Brom und Phosphorchlorid zeigen, dass die fragliche Substanz eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufweist und Hydroxyl enthält, dass sie folglich einen ungesättigten einatomigen Alkohol vorstellt. Was dagegen das anormale Verhalten des Produktes gegen Essigsäureanhydrid betrifft, so muss dieses noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden.

Der Bildungsprocess meines Produktes durch Einwirkung des Jodisopropyls auf Allyldimethylcarbinol bei Gegenwart von Zink wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2C_6H_{12}O + 2C_3H_7J + Zn = 2C_9H_{18}O + ZnJ_2 + H_2.$$

Diese Reaction ist, wie ersichtlich, vollkommen analog mit derjenigen, welche von Zincke für die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe beobachtet wurde.

Was nun die Reihenfolge der Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente aus dem Jodisopropyl und Allyldimethylcarbinol anlangt, so kann man nur zwei Fälle als wahrschein-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 412.
[2]) Das. 11, 413 u. 1255.

lich annehmen, wenn man keine Umlagerung zulassen will: 1) Entweder nimmt das Jod des Jodisopropyls ein Atom Wasserstoff vom Hydroxyl oder 2) vom Radical des Allyldimethylcarbinols:

$$1)\ C_6H_{11}.OH + C_3H_7J = C_6H_{11}.OC_3H_7 + HJ.$$
$$2)\ C_6H_{11}.OH + C_3H_7J = C_6H_{10}(C_3H_7).OH + HJ.$$

Im ersteren Falle muss sich ein Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols bilden, im zweiten ein Alkohol: Isopropyl-Allyldimethylcarbinol.

Eine von mir ausgeführte Synthese vom Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols schliesst aber völlig die Identität meines Produktes mit diesem Aether aus, folglich muss ich annehmen, dass die Bildung dieses Produktes nach der zweiten Gleichung erfolgt. Wenn nun, wie oben gesagt, eine Umlagerung überhaupt nicht zulässig erscheint, so muss den obigen Betrachtungen gemäss mein Produkt alkoholischer Natur sein.

Um diese letzte Frage endgiltig zu entscheiden, sind in dem hiesigen Laboratorium bereits Versuche im Gange.

---

13. Ueber einen aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{20}$.

von

Woldemar Nikolsky und **Alexander Saytzeff.**

Vor vier Jahren wurde von uns eine vorläufige Mittheilung[1]) über die Darstellung von zwei Kohlenwasserstoffen: C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$ aus Allyldimethylcarbinol gemacht. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die sich unserer Untersuchung entgegenstellten, können wir auch gegenwärtig nur einen Theil der Resultate ausführlich mittheilen.

Die eben genannten zwei Kohlenwasserstoffe wurden von uns zuerst gewonnen durch etwa siebentägiges Erwärmen gleicher Volume des Allyldimethylcarbinols und verdünnter

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2152.

Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Zur Bereitung des zu dieser Reaction dienenden Gemisches wurden gleiche Volume Wasser und Allyldimethylcarbinol genommen und dazu so viel concentrirte Schwefelsäure gegossen, das zwei Tropfen derselben auf 1 Grm. Alkohol kamen. Die durch Erwärmen gebildeten Kohlenwasserstoffe wurden durch Fractioniren gewonnen. Den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhielten wir aus der Portion von dem Siedepunkte unter 100°, den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ aus der Fraction von der Siedetemperatur 180°—210°.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ und suchten zuerst nach den für die Bildung desselben günstigsten Bedingungen.

Die concentrirte Schwefelsäure von 64° Beaumé reagirt auf Allyldimethylcarbinol sogar bei Abkühlung mit grosser Energie. Der Alkohol löst sich anfangs in der Säure, und nach kurzer Zeit scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus. Die letztere siedet grösstentheils bei einer 200° überschreitenden Temperatur; daraus schlossen wir, dass unter solchen Bedingungen complicirtere Polymere des Körpers: C_6H_{10}, als $C_{12}H_{20}$ erhalten werden. Man bekommt eine grössere Menge des Kohlenwasserstoffs: $C_{12}H_{20}$, und viel weniger des hoch siedenden Produktes, wenn man die Schwefelsäure nach und nach mit Wasser verdünnt. Jedoch hat diese grössere Ausbeute des $C_{12}H_{20}$ bei zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure ihre Grenzen, weil, wenn man sehr verdünnte Schwefelsäure nimmt, als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff: C_6H_{10} entsteht. Wir haben dem Gesagten hinzuzufügen, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf Allyldimethylcarbinol ohne Erwärmung nur bei concentrirter Säure vor sich geht; verdünnt man aber die Säure mit Wasser, so ist Erwärmen nothwendig. Der Wärmegrad beeinflusst ungemein die Ausbeute an den verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Nimmt man so verdünnte Säure, wie sie bei der erwähnten ersten Untersuchung angewandt war, so erhält man bei kurzem Erwärmen bis auf 100° vorwiegend den Körper: C_6H_{10}. Steigt die Temperatur von 120° bis 150°, so erhält man die Verbindung: $C_{12}H_{20}$.

Zur Darstellung des letzteren benutzten wir eine Methode, welche vorläufig als die vortheilhafteste erschien und einige Aehnlichkeit mit dem von Butlerow[1]) zur Darstellung des Diisobutylens aus Trimethylcarbinol vorgeschlagenen Verfahren hat. Ein Volum Allyldimethylcarbinol wurde mit 2 Vol. Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. H_2SO_4 und 1 Gew.-Thl. Wasser) in einer zugeschmolzenen Röhre bis 100° erhitzt, bis die obere Schicht des Carbinols nicht mehr an Umfang abnahm, wozu ca. drei Tage genügten. Die ölige Flüssigkeit wird dann von der Säure abgehoben, mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Obgleich die Flüssigkeit schon bei der Temperatur von 100° zu sieden beginnt, geht doch nur eine kleine Menge der Substanz zwischen 100° und 180° über. Die Hauptportion siedet bei 180°—220°. Durch Fractioniren dieser Portion wird leicht eine Fraction vom Siedepunkte 194°—199° als Hauptprodukt erhalten; sie ist aber nicht der reine Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. Die Analyse zeigte, dass diese Portion als Beimischung noch eine Sauerstoffverbindung enthält. Zur Gewinnung eines ganz reinen, sauerstofffreien Produktes konnte Natrium nicht angewandt werden, weil das letztere mit Energie auf den Kohlenwasserstoff reagirt und ein harzartiges Produkt bildet. Nach einigen Versuchen haben wir durch wasserfreie Phosphorsäure den ganz reinen Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_{20}$ dargestellt, obgleich das Phosphorsäureanhydrid durch Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs einen grossen Verlust daran bewirkt. Die Portion von der Siedetemperatur 194°—199° wird mit einer kleinen Menge des Anhydrids geschüttelt und stehen gelassen, bis das letztere zu Boden fällt. Die abgegossene Flüssigkeit ergab durch Fractioniren ein Produkt von dem Siedepunkt 196°—198°. (Bei der Siedepunktbestimmung befand sich das Thermometer ganz im Dampf; der auf 0° reducirte Barometerstand war 757,7 Mm.) Von diesem Produkte wird nicht mehr als 20 pCt. der berechneten Menge erhalten.

Die Verbrennung der erhaltenen Substanz von zwei Dar-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **189**, 48.

stellungen wurde mit chromsaurem Blei und zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt und ergab folgende Resultate:

1) 0,18 Grm. der Substanz der ersten Darstellung gaben 0,5755 Grm. CO_2 und 0,202 Grm. H_2O.

2) 0,13 Grm. der Substanz der ersten Darstellung gaben 0,4155 Grm. CO_2 und 0,146 Grm. H_2O.

3) 0,103 Grm. der Substanz der zweiten Darstellung gaben 0,3315 Grm. CO_2 und 0,117 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Berechnet für $C_{12}H_{20}$.		Gefunden. 1.	2.	3.
C	144	87,80	87,19	87,17	87,77
H	20	12,20	12,46	12,47	12,62
	164	100,00			

Zur Moleculargewichtsbestimmung dieses Kohlenwasserstoffs wurde die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann in Anilindampf ausgeführt, und folgende Zahlen erhalten:

Gewicht der Substanz	0,0745	Grm.
Dampfvolum bei 184,5°	83,5	Ccm.
Barometerstand auf 0° reducirt	759,5	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparate	608,0	„
Spannkraft d. Quecksilberdampfes bei 184,5°	12,7	„

Daraus berechnet sich:

	Versuch.	Theorie.
Dampfdichte auf Luft bezogen	5,55	5,67
„ „ Wasserstoff bezogen	80,25	82,00

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, bei starkem Abkühlen nicht fest werdende Flüssigkeit; sie riecht etwas nach Terpentinöl. Ihr Siedepunkt liegt ungefähr bei 197°. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie ist leichter als Wasser. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0040	Grm.
„ „ $C_{12}H_{20}$ „ 0°	1,7095	„
„ „ „ „ 21°	1,6805	„
Spec. Gewicht bei 0°	0,8530	„
Spec. Gew. bei 21°, auf Wasser von 0° bezogen	0,8385	„
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 21°	0,00082	„

Zur Prüfung des Verhaltens des Kohlenwasserstoffs gegen Brom wurde auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffs etwas mehr als sechs Atome Brom verwandt. Beim Eintröpfeln des Broms in die ätherische Lösung des Körpers: $C_{12}H_{20}$ ging die Reaction mit Energie vor sich. Die Lösung absorbirte begierig Brom, und die Farbe desselben verschwand fast bis zum letzten Tropfen. Die röthliche Flüssigkeit wurde im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk gestellt. Hier hat sich die Lösung anfangs entfärbt, aber beim Verdunsten des Aethers zeigte die Flüssigkeit mehr und mehr eine braune Färbung an und entwickelte soviel Bromwasserstoff, dass von einer Bestimmung des gebundenen Broms keine Rede sein konnte.

Ueber das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen trocknen Chlorwasserstoff erhielten wir leider keine bestimmten Resultate. Die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde mit trocknem Chlorwasserstoff unter Abkühlung gesättigt, hat aber beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk so viel Salzsäure entwickelt, dass die zurückgebliebene Menge des Kohlenwasserstoffs geringer war, als die zur Reaction genommene.

Nach diesen misslungenen Versuchen haben wir rauchende Chlorwasserstoffsäure auf den Kohlenwasserstoff einwirken lassen. Das Gemisch beider wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° zwei Tage erhitzt. Das nach Terpentinöl riechende Produkt wurde mit schwacher Sodalösung und Wasser gewaschen, durch ganz trocknes Filter filtrirt und eine lange Zeit über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,1495 Grm. der Subst. gaben 0,3825 Grm. CO_2 u. 0,139 Grm. H_2O.
2) 0,2105 „ „ „ „ 0,1285 „ AgCl.
3) 0,4240 „ „ „ „ 0,2640 „ „

In Procenten:

	Berechnet für $C_{12}H_{20}$. HCl.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C	144	71,82	69,73	—	—
H	21	10,48	10,32	—	—
Cl	35,5	17,70	—	15,10	15,40
	200,5	100,00			

Nach diesen Analysen glauben wir schliessen zu können, dass die Substanz die Verbindung von $C_{12}H_{20}$ mit einem Moleküle Chlorwasserstoff ist. Der geringere Gehalt an C, H und Cl im Vergleich mit der nach der Formel $C_{12}H_{21}Cl$ berechneten Quantität hängt wahrscheinlich von einer Beimischung einer Sauerstoffverbindung ab, welche durch Einwirkung von Wasser auf das Chlorid, $C_{12}H_{21}Cl$, entstanden sein mag.

Zur Ermittelung der Constitution des Kohlenwasserstoffs, $C_{12}H_{20}$, studirten wir sein Verhalten zu Chromsäuregemisch.

Bei der Berechnung der Quantität des dichromsauren Kalis haben wir folgende wahrscheinliche Constitutionsformel für $C_{12}H_{20}$ zu Grunde gelegt:

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3 \quad CH_3 & & \\
\diagdown \;\; \diagup & & \\
C & & \\
\| & & \\
C & \text{———} & C\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\
| & & | \\
CH & & CH_2 \\
\| & & | \\
CH_2 & & CH \\
 & & \| \\
 & & CH_2
\end{array}
$$

Diese Formel haben wir in der Voraussetzung acceptirt, dass die Bildung unseres Kohlenwasserstoffs analog sei dem Bildungsprocess des Diisobutylens aus Trimethylcarbinol, wie er durch A. Butlerow[1]) klargelegt wurde.

Da wir eine Oxydation des $C_{12}H_{20}$ an der Stelle zweier doppelter Bindungen in den Gruppen $CH{=}CH_2$ erzielen wollten, so nahmen wir zur Reaction soviel Dichromat, dass auf ein Molekül $C_{12}H_{20}$ zehn Atome Sauerstoff kamen, wobei wir berücksichtigten, dass ein Molekül $Cr_2K_2O_7$ drei Atome Sauerstoff abgiebt, nach folgender Gleichung:

$$Cr_2K_2O_7 + 4SO_4H_2 = [K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3] + 4H_2O + 3O.$$

Von Schwefelsäure wurde ein geringer Ueberschuss angewandt.

Mit den 8proc. oder 10proc. Lösungen des dichrom-

1) Ann. Chem. Pharm. 189, 63.

sauren Kalis reagirt $C_{12}H_{20}$ sehr schwer, und der Haupttheil des letzteren blieb sogar beim Erwärmen unverändert. Umgekehrt, bei concentrirten Lösungen oxydirt sich der Kohlenwasserstoff beinahe vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir haben uns schon durch die vorläufigen Versuche überzeugt, dass die Hauptprodukte der Oxydation wie bei verdünnten, so auch bei concentrirten Lösungen gleich sind, in Folge dessen haben wir die concentrirten Lösungen vorgezogen.

Das dichromsaure Kali wurde in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst und Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch wurde mit Eis abgekühlt und dann der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ zugegossen. Die ersten 24 Stunden wurde die Mischung unter Abkühlung mit Eiswasser stehen gelassen, nachher bei gewöhnlicher Temperatur, und zuletzt in die Nähe eines warmen Ofens gestellt. Die Reaction tritt bald nach Eingiessen von $C_{12}H_{20}$ ein und wird angezeigt durch Entwickelung von Kohlensäure und Bräunung des Gemisches. Am Ende der Reaction färbt sich das Gemisch grün und entwickelt keine Kohlensäure mehr. Die Reaction dauert ungefähr fünf bis sieben Tage.

Zur Ausscheidung der flüchtigen Produkte wurde das Gemisch mit Wasser stark verdünnt und einige Male (wenn die Quantität des gewonnenen $C_{12}H_{20}$ gross ist) abdestillirt. Das erste saure Destillat sammt der öligen Flüssigkeit wurde mit Soda behandelt und wieder abdestillirt, bis ölige Tropfen übergehen. Diese ölige Flüssigkeit erwies sich als unveränderter Kohlenwasserstoff. Aus der wässrigen Lösung wurde durch Pottasche und wiederholtes Destilliren eine kleine Menge Aceton isolirt, dessen Gegenwart durch den charakteristischen Geruch, durch den Siedepunkt und seine krystallinische Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron constatirt wurde.

Die von Aceton befreite und mit Soda gesättigte Säure des Destillates wurde mit den übrigen sauren Destillaten (wenn solche vorhanden waren) gesammelt, mit Soda gesättigt und abgedampft, nachher mit Schwefelsäure zersetzt, wieder abdestillirt und die Säuren durch fractionirtes Neu-

tralisiren, nach Liebig, isolirt. Die Natur der Säuren wurde durch Analysen der Barium- und Silbersalze bestimmt. Die Bariumsalze wurden vor der Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse der Barytsalze aus dem Destillat:

1) 0,648 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,447 Grm. CO_2, 0,191 Grm. H_2O und 0,4635 Grm. $BaCO_3$. Nach dem Glühen des $BaCO_3$ mit Schwefelsäure bekamen wir 0,547 Grm. $BaSO_4$. Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus $BaCO_3$ zu der bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2, so erhält man 0,5505 Grm. CO_2.

2) 0,5885 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,498 Grm. $BaSO_4$.

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.	
	für $(C_2H_3O_2)_2Ba$.	für $(C_3H_5O_2)_2Ba$.	1.	2.
C	18,82	25,44	23,17	—
H	2,35	3,53	3,27	—
Ba	53,72	48,41	49,74 (49,64)[1]	49,76

Analyse des Barytsalzes aus dem Rückstande:

1) 0,609 Grm. des Salzes gaben 0,5355 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,5325 „ „ „ „ 0,4660 „ „

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.	
	für $(C_2H_3O_2)_2Ba$.	für $(C_3H_5O_2)_2Ba$.	1.	2.
Ba	53,72	48,41	51,7	51,45

Diese Resultate führen zu dem Schlusse, dass beim Oxydiren des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ Essigsäure und Propionsäure entstehen. Die folgenden Analysen der Silbersalze bestätigen dies.

Analyse des Silbersalzes aus dem Destillate:

1. Ausscheidung: 0,285 Grm. des Salzes gaben 0,1715 Grm. Ag.
2. „ 0,395 „ „ „ „ 0,2405 „ „
3. „ 0,216 „ „ „ „ 0,1330 „ „
4. „ 0,3975 „ „ „ „ 0,2475 „ „

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.			
	für $C_3H_5O_2Ag$.	für $C_2H_3O_2Ag$.	1.	2.	3.	3.
Ag	59,66	64,67	60,17	60,93	61,57	62,26

[1]) Die eingeklammerte Zahl ist aus dem $BaSO_4$ berechnet.

Analyse des Silbersalzes aus dem Rückstande:

1. Ausscheidung:	0,7235	Grm.	des	Salzes	gaben	0,4585	Grm.	Ag.
2. „	0,5085	„	„	„	„	0,3250	„	„
3. „	0,2520	„	„	„	„	0,1620	„	„
4. „	0,2525	„	„	„	„	0,1630	„	„

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.			
	für $C_2H_3O_2Ag$.	für $C_3H_5O_2Ag$.	1.	2.	3.	4.
Ag	64,67	59,66	63,37	63,91	64,28	64,55

Zur Isolirung der nicht-flüchtigen Produkte wurde der von flüchtigen Verbindungen befreite Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers blieb eine solche Menge der Säure von Syrupsconsistenz zurück, dass man sie nach unserer Meinung als Hauptprodukt der Oxydation des $C_{12}H_{20}$ ansehen musste. Die Säure wurde von harzartigen und Chromoxyd-Verbindungen in folgender Weise gereinigt. Durch Filtriren wurde die in Wasser leicht lösliche Säure von harzigen Produkten getrennt und dann mit Ammoniak erwärmt bis zur Entfernung des letzteren. Man erhielt dabei einen Bodensatz von Chromoxydverbindungen. Die Flüssigkeit wird von diesen abfiltrirt, mit Schwefelsäure zersetzt, mit Aether ausgezogen, in Bleisalz übergeführt, und durch Schwefelwasserstoff die Säure abgeschieden, welche man so ganz farblos gewinnt. Die wässrige Lösung der letzteren wurde durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt und in einer evacuirten Glocke über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die reine Säure ist eine syrupartige farblose Flüssigkeit. Sie krystallisirt nicht, auch nicht nach langem Stehen im Exsiccator und Abkühlen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Alle ihre von uns bisher dargestellten Salze, namentlich die des K, Na, NH_4, Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb und Ag sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren aber schwierig aus letzterem und konnten daher nicht rein dargestellt werden. Einige Salze sind in Alkohol löslich, aber krystallisiren aus letzterem nicht besser, als aus Wasser. Dies hatte zur Folge, dass wir die Zusammensetzung der

untersuchten Säure nicht sicher feststellen konnten, obgleich wir über 20 Analysen der Säure und ihrer Salze angestellt haben. Die bisher erhaltenen Resultate stimmen am besten mit einer Zusammensetzung, welche durch die beiden Formeln $C_{10}H_{16}O_6$ und $C_{10}H_{14}O_6$ ausgedrückt wird. Um nun die Frage zu entscheiden, welcher dieser beiden Formeln die Zusammensetzung der oben genannten Säure wirklich entspricht, wurden neue Untersuchungen über die Umwandlungen der Säure vorgenommen und nach neuen besseren Methoden zur Darstellung ihrer Salze in reinem Zustande gesucht.

Eine detaillirte Beschreibung der nicht-flüchtigen, durch Oxydation erhaltenen Säure und ihrer Salze werden wir am Schlusse der eben erwähnten Untersuchungen geben.

---

14. Untersuchungen über einen aus Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{18}$;

von

Sergius Reformatsky.

Die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{18}$ wurde schon angezeigt in einer vorläufigen Mittheilung[1]) von A. Saytzeff und W. Nikolsky, welche diesen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Allyldipropylcarbinol erhalten hatten. Auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff unternahm ich die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs. Meine Aufgabe bestand darin, die Bedingungen für die grösste Ausbeute des genannten Kohlenwasserstoffs zu finden und seine physikalischen, sowie chemischen Eigenschaften festzustellen.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$.

Zu diesem Zwecke wurde anfangs Allyldipropylcarbinol bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefel-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2152.

säure behandelt; nach einiger Zeit färbte sich die obere ölige Schicht schwarzbraun. Letztere wurde abgeschieden, gewaschen und getrocknet. Beim Destilliren ging das Produkt oberhalb 200° über, was auf eine Polymerisirung hinwies.

Bei dem zweiten Versuche wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure angewandt; in diesem Falle musste erwärmt werden, da bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Theil des Alkohols in Reaction trat. Bei der Destillation des öligen Produktes resultirte nämlich in erheblicher Menge eine gegen 190° siedende Fraction, welche fast dieselbe Siedetemperatur wie Allyldipropylcarbinol (192°) hat. Zur Reaction wurden 20 Grm. des Carbinols mit einem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure in einer Röhre ca. 10 Stunden lang auf 110° erwärmt. Dabei änderte sich das Volum der Flüssigkeiten fast gar nicht, und bei dem Oeffnen der Röhre war kein Druck vorhanden. Die obere gelbliche, ölige Schicht wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei man zwei Fractionen gewann: 1) 14 Grm. bis 180° und 2) 4 Grm. bei höherer Siedetemperatur.

Bei dem dritten Versuche war die Schwefelsäure mit dem gleichen Gewichte Wasser gemischt. Dabei wurden aus 20 Grm. Alkohol nach 10stündigem Erwärmen auf 110° 16 Grm. erhalten, die bis 180° übergingen. Nach stärkerem Erhitzen des Gemisches auf 150° verminderte sich die Ausbeute auf 1 Grm.

Beim letzten Versuche erhitzte ich nur bis 130°; die Concentration der Schwefelsäure war dieselbe wie beim vorigen Versuche; hier war die Ausbeute am grössten: aus 20 Grm. Carbinol erhielt ich über 17 Grm. einer Substanz, welche bis 180° überdestillirte.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$ in reinem Zustande.

Bei der ersten Destillation wurde schon bemerkt, dass der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 160°—170° überging. Von 28 Grm. des rohen Materials destillirten (über Natrium) innerhalb dieser Grenzen 23 Grm. Da bei der

Destillation zuerst eine trübe Flüssigkeit überging, wurde diese ganze Portion von Neuem über Natrium auf einem Sandbade mit umgekehrtem Kühler, im Verlauf von ungefähr 15 Stunden, gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit stark schwarzbraun. Beim Destilliren fiel der Siedepunkt der Flüssigkeit, und es wurde eine Portion (14 Grm.) gesammelt, die von 157°—166° siedete. Dann wurde diese Portion über einer geringen Quantität Phosphorsäureanhydrid destillirt, und eine Portion vom Siedepunkte 159°—161° gesammelt.

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate:

1) 0,1179 Grm. der Subst. gaben 0,3607 Grm. CO_2 u. 0,1390 Grm. H_2O.
2) 0,2890 „ „ „ „ 0,8909 „ „ „ 0,3305 „ „

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
C_{10}	120	86,95	83,43	84,07
H_{18}	18	13,05	13,09	12,70
	138	100,00	96,52	96,77

Die Analysen der Portion, die höher als 161° siedete, ergaben einen noch kleineren Gehalt an Kohlenstoff.

Wegen der nicht befriedigenden Resultate wurde die Hauptportion wieder mit Natrium im Wasserbade erwärmt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur färbte sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Natrium schwarzbraun; es wurde zu dieser eine neue Portion mit dem Siedepunkte 160°—170° zugegossen, mit Natrium behandelt und von der schwarzbraunen Masse abdestillirt; da aber hierbei immer noch trübe Tropfen zu bemerken waren, so wurde der Kohlenwasserstoff zum Gefrieren hingestellt. Bei der Destillation der von dem Erstarrten abgegossenen Flüssigkeit wurde eine Portion erhalten, die bei 155°—158° siedete; diese wurde im Exsiccator getrocknet und analysirt.

0,1670 Grm. der Substanz gaben 0,5056 Grm. CO_2 und 0,1915 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	82,71
H_{18}	18	13,05	12,74
	138	100,00	95,45

Der Kohlenwasserstoff war also noch immer nicht rein;

weder durch Chlorcalcium, noch durch Phosphorsäure und Natrium konnte derselbe gereinigt werden. Auch durch Behandeln desselben mit starker Schwefelsäure wurde diese Absicht nicht erreicht; es trat vielmehr eine Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs ein.

Als eine neue Portion Allyldipropylcarbinol bereitet wurde, destillirte beim Fractioniren desselben ziemlich viel Flüssigkeit zwischen 155° und 160° über; diese Temperatur aber ist dem Siedepunkte des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$ sehr nahe. Die Bildung des letzteren bei der Synthese des Alkohols kann man aus folgendem Grunde voraussetzen: Bekannt ist, dass Chlorzink auf viele Sauerstoffverbindungen wasserentziehend wirkt; sehr wahrscheinlich ist, dass eine analoge Wirkung auch Jodzink ausübt; das letztere bildet sich aber, wie bekannt, bei der Darstellung des Allyldipropylcarbinols.

Die Analyse des zwischen 154° und 155° siedenden, zuvor mit Natrium behandelten Produktes gab keine befriedigenden Resultate.[1])

Weitere Versuche, den Kohlenwasserstoff mit Natrium bei hoher Temperatur zu reinigen, waren erfolglos. Die durch Rectificiren erhaltenen Produkte erwiesen sich sauerstoffhaltig.

Der Gedanke, dass die Substanz beim Destilliren Sauerstoff absorbire, bestätigt sich durch das Experiment. In einem Eudiometer mit Sauerstoff zusammengebracht, absorbirte die Substanz merkliche Mengen des Gases. Was für eine Verbindung dabei entsteht, ist nicht ermittelt worden.

Jetzt wurde der Kohlenwasserstoff wieder mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren bei 175° zwei Tage lang erhitzt, sodann in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt. Dazu wurden die Kölbchen noch vor dem Oeffnen der Röhren

[1]) 0,1615 Grm. der Substanz gaben 0,5005 Grm. CO_2 und 0,1885 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	84,52
H_{18}	18	13,05	12,96
	138	100,00	97,48

mit Kohlensäure angefüllt und ausserdem zwei Röhren zum Zuschmelzen der reinsten Portionen des Destillates vorbereitet, in welchen unmittelbar zwei Portionen gesammelt wurden, welche bei 157°—158° und bei 158°—160° sieden.

Analyse beider Portionen:

1) 0,1930 Grm. der Subst. gaben 0,6095 Grm. CO_2 u. 0,2315 Grm. H_2O.
2) 0,1500 „ „ „ „ 0,4780 „ „ „ 0,1790 „ „

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{10}	120	86,95	86,13	86,90
H_{18}	18	13,05	13,32	13,25
	138	100,00	99,45	100,15

Jetzt kann schon kein Zweifel mehr sein an der Reinheit des Kohlenwasserstoffs; zudem wurde die Dampfdichte desselben nach Hofmann's Methode bestimmt:

Gewicht der Substanz	0,0655	Grm.
Volum des Dampfes	93,2	Ccm.
Barometerstand bei 0°	734	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	494	„
„ „ „ „ „ 23°	100	„
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54	„

Hieraus wird die Dampfdichte 4,83 in Beziehung auf Luft gefunden (berechn. 4,78).

Der aus Allyldipropylcarbinol erhaltene Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{18}$ ist eine farblose Flüssigkeit, die ungefähr bei 158° siedet, von charakteristischem, den sog. Grenzkohlenwasserstoffen eigenem Geruch, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. An der Luft oxydirt sich der Kohlenwasserstoff rasch.

Bestimmung des specifischen Gewichts:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0050	Grm.	
„ „ $C_{10}H_{18}$ „ 0°	1,5780	„	
„ „ „ „ 16°	1,5520	„	
„ „ „ „ 21°	1,5450	„	
Spec. Gewicht des $C_{10}H_{18}$ bei 0°	0,7870	„	Das Wasser bei 0°.
„ „ „ „ „ 16°	0,7740	„	
„ „ „ „ „ 21°	0,7705	„	

Bereitung des Bromürs: $C_{10}H_{18}Br_4$.

Brom vereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoff, sogar bei starkem Abkühlen und in ätherischer Lösung, mit grosser Energie; besonders beim Zugiessen der ersten Hälfte des Broms ist die Reaction sehr heftig, später weniger. Um den Ueberschuss des Broms und Aethers zu entfernen, wurde das Bromür unter den Exsiccator im Vacuum über ungelöschten Kalk und Schwefelsäure gestellt.

Das Bromür stellt eine schwere, dicke Flüssigkeit dar, welche in Folge der Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff allmählich dunkel wird.

Zur Darstellung des Bromürs wurden genommen:

	I.	II.
Kohlenwasserstoff	1,7735 Grm.	1,0230 Grm.
Brom	4,5 „	2,5 „
Quantität des addirten Broms	4,0760 „	2,3665 „
Zur Bildung von $C_{10}H_{18}Br_4$ ist erforderlich Brom	4,1124 „	2,3721 „

1) 0,7870 Grm. des Bromürs gaben 1,2700 Grm. AgBr.
2) 0,4205 „ „ „ „ 0,6846 „ „

In Procenten:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
Jn $C_{10}H_{18}Br_4$	69,86 % Br	68,66	69,28
Jn $C_{10}H_{18}Br_2$	53,69 „ „		

Hieraus muss man schliessen, dass die Zusammensetzung des Bromürs der Formel $C_{10}H_{18}Br_4$ entspricht.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

Zur Oxydation wurden auf 5 Grm. des Kohlenwasserstoffs 21 Grm. dichromsaures Kali und 33 Grm. Schwefelsäure angewandt, ersteres in 20proc. Lösung. Da die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich ging, so wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Mit den flüchtigen Säuren wurden im Destillat ca. 2 Grm. eines leichten gelblichen Oeles erhalten, welches nach Geruch und Siedepunkt veränderter Kohlenwasserstoff war. Die flüchtigen Säuren

wurden durch fractionirte Neutralisation (nach Liebig) getrennt und in Silbersalze übergeführt.

Salze der Säuren aus dem Destillat.

1. Ausscheidung:

0,1695 Grm. des Salzes gaben 0,0990 Grm. Ag, entspr. 58,40 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,0860 Grm. des Salzes gaben 0,0505 Grm. Ag, entspr. 58,71 % Ag.

Salze der Säuren aus dem Rückstande:

1. Ausscheidung:

0,2610 Grm. des Salzes gaben 0,1558 Grm. Ag, entspr. 59,69 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,0890 Grm. des Salzes gaben 0,0555 Grm. Ag, entspr. 62,36 % Ag.

Berechnet	
für $C_4H_7O_2Ag$	55,38 % Ag.
„ $C_3H_5O_2Ag$	59,66 „ „
„ $C_2H_3O_2Ag$	64,67 „ „

Bei dem zweiten Oxydationsversuche wurden auf 4 Grm. Kohlenwasserstoff 12 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 22 Grm. H_2SO_4 und 60 Grm. H_2O genommen. Zuerst wurde das Bleisalz bereitet, um zu erfahren, ob sich in der sauren Lösung Ameisensäure befindet; letztere fand sich nicht vor. Die sodann aus dem Bleisalz mit Schwefelsäure frei gemachten Säuren wurden in Silbersalze übergeführt.

Resultate der Analysen dieser Salze:

1. Ausscheidung:

0,1265 Grm. des Salzes gaben 0,0735 Grm. Ag, entspr. 58,10 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,1290 Grm. des Salzes gaben 0,0765 Grm. Ag, entspr. 59,30 % Ag.

3. Ausscheidung:

0,1090 Grm. des Salzes gaben 0,0675 Grm. Ag, entspr. 61,92 % Ag.

Berechnet	
für $C_4H_7O_2Ag$	55,38 % Ag.
„ $C_3H_5O_2Ag$	59,66 „ „
„ $C_2H_3O_2Ag$	64,67 „ „

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass durch Oxydation

hauptsächlich Propion- und Buttersäure und theilweise Essigsäure entstehen.

Das Allyldipropylcarbinol hat folgende Constitutionsformel: $\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>C.OH{-}C_3H_5$, welche sowohl aus der Synthese desselben, als auch aus den Untersuchungen der Produkte seiner Oxydation[1]) folgt. Der Kohlenwasserstoff wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diesen Alkohol erhalten, nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{19}.OH - H_2O = C_{10}H_{18}.$$

Man kann hierbei die Bildung von nur zwei Isomeren erwarten:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH \\ & \diagdown & /\!\!/ \\ & C & \\ & | & \\ & CH_2 & \\ & | & \\ & CH & \\ & \| & \\ & CH_2 & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \| & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH & \\ & \| & \\ & CH_2 & \end{array}$$

Durch Oxydation des zweiten Isomeren müsste man eigentlich Butyron erhalten, dasselbe fand sich aber nicht unter den Oxydationsprodukten; also wird die Constitution des Kohlenwasserstoffs nicht durch die zweite Formel ausgedrückt. Wenn wir aber die erste annehmen, so können wir leicht erklären, dass obige Oxydationsprodukte entstehen. Durch Oxydation des Propylidens: $CH{-}C_2H_5$ bildet sich Propionsäure, aus dem in Verbindung mit Kohlenstoff stehenden Propyl Buttersäure; das Allyl endlich liefert Essigsäure und Ameisensäure, welch' letztere durch weitere Oxydation zu Kohlensäure wird.

Optische Untersuchungen des Kohlenwasserstoffs.

Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ wurde unter Mitwirkung des Herrn

[1]) A. Schirokoff, dies. Journ. [2] 23, 197.

J. Kanonnikoff gemacht. Diese Bestimmungen wurden unternommen, um die Regel Brühl's zu prüfen, nach welcher sich die Grösse des Molecularbrechungsvermögens für jede doppelte Bindung ungefähr um zwei Einheiten vergrössert, in Vergleich mit der berechneten.[1])

Der Apparat, welchen ich benutzte, war ein Spectrogoniometer von Fuess (in Berlin). Die Beobachtungen wurden bei verschiedenen Temperaturen für beide Spectrallinien des Wasserstoffs (α und β) ausgeführt. Der angewandte Kohlenwasserstoff wurde in einer zugeschmolzenen Röhre verwahrt; die Analyse desselben ist oben unter No. 2 angegeben. Für die Brechungsindices wurden folgende Grössen gefunden:

$$n_\alpha^{21,1^\circ} = 1{,}44420 \qquad n_\beta^{21,1^\circ} = 1{,}45550$$

$$n_\alpha^{19,6^\circ} = 1{,}44500 \qquad n_\beta^{19,6^\circ} = 1{,}45700$$

$$n_\alpha^{16,8^\circ} = 1{,}44640 \qquad n_\beta^{16,8^\circ} = 1{,}45830$$

$$n_\alpha^{16,1^\circ} = 1{,}44673 \qquad n_\beta^{16,1^\circ} = 1{,}45830$$

Aus den Brechungsindices: $n_\alpha^{21,1^\circ}$ und $n_\beta^{21,1^\circ}$ und den Wellenlängen λ_α (= 0,0006567) und λ_β (= 0,0004862) werden nach Cauchy's Formeln:

$$B = \frac{n_\beta - n_\alpha}{1/\lambda_\beta^2 - 1/\lambda_\alpha^2}$$

und

$$A = n_\alpha - \frac{B}{\lambda_\alpha^2}.$$

B, der Coëfficient der Dispersion, und A, der Brechungsindex für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge, berechnet. Wenn A bekannt ist, wird das moleculare Brechungsvermögen nach der Formel $P\frac{A-1}{D}$ gefunden, wo P das Gewicht des Moleküls ist, D die Dichte bei der Temperatur, bei welcher der Brechungsindex bestimmt wurde. In diesem Falle ist $B = 0{,}5910$ und $A = 1{,}4305$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 216.

$$\frac{A-1}{D} = \frac{0,4305}{0,7705} = 0,5587.$$

$$P\frac{A-1}{D} = 0,5587 \times 138 = 77,1006.$$

Nach der Theorie aber ist $P\frac{A-1}{D} = 10(4,86) + 18(1,29) = 71,8$. Der Unterschied zwischen dem gefundenen und berechneten molecularen Brechungsvermögen ist:

$$77,10 - 71,8 = 5,3.$$

Das specifische Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

$$\frac{n_\alpha - 1}{D} = \frac{0,4442}{0,7705} = 0,5765,$$

aber das moleculare Brechungsvermögen:

$$P\frac{n_\alpha - 1}{D} = 0,5765 \times 138 = 79,557.$$

Nach der Theorie:

$$P\frac{n-1}{D} = 10\,(5,0) + 18\,(1,3) = 73,4$$

Unterschied:

$$79,56 - 73,4 = 6,16.$$

Wenn wir die oben angeführte Regel von Brühl berücksichtigen, so lassen die erhaltenen Resultate keinen Schluss hinsichtlich der Zahl der doppelten Bindungen machen. Da ich an der Richtigkeit der Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlenwasserstoffs zweifelte, so wurde eine neue Bestimmung des spec. Gewichts einer anderen Portion des Kohlenwasserstoffs gemacht, dessen Analyse unter No. 1 citirt ist.

Gewicht des Wassers bei 0°		2,0050 Grm.		
„ „ Kohlenwasserstoffs bei	0°	1,5700	„	
„ „ „ „	15°	1,5485	„	
„ „ „ „	20°	1,5400	„	
Spec. Gew. des „ „	0°	0,7830	„	Das Wasser bei 0°.
„ „ „ „ „	15°	0,7726	„	
„ „ „ „ „	20°	0,7681	„	

Auf solche Weise erwies sich das specifische Gewicht noch kleiner, obgleich eine Vergrösserung desselben erwartet wurde. Für diese Portion wurde auch eine Bestimmung des Brechungsindex gemacht bei verschiedener Temperatur für

die drei Linien des Wasserstoffs (α, β und γ), wobei folgende Grössen resultirten:

$n_\alpha^{18,2^0} = 1,44710.$ $n_\beta^{18,2^0} = 1,45950.$ $n_\gamma^{18,2^0} = 1,46680.$

$n_\alpha^{19,2^0} = 1,44723.$ $n_\beta^{19,2^0} = 1,45900.$ $n_\gamma^{19,2^0} = 1,46640.$

$n_\alpha^{19,8^0} = 1,44670.$ $n_\beta^{19,8^0} = 1,45900.$ $n_\gamma^{19,8^0} = 1,44650.$

$n_\alpha^{20,4^0} = 1,44640.$ $n_\beta^{20,4^0} = 1,45808.$ $n_\gamma^{20,4^0} = 1,46540.$

$n_\alpha^{20,8^0} = 1,44623.$ $n_\beta^{20,8^0} = 1,45870.$ $n_\gamma^{20,8^0} = 1,46550.$

Aus den Brechungsindices $n_\alpha^{19,8^0}$ und $n_\beta^{19,8^0}$ und der Wellenlänge λ_α und λ_β wurden berechnet:

$$B = 0,66945 \text{ und}$$
$$A = 1,43118.$$

Das specifische Brechungsvermögen:

$$\frac{A-1}{D} = \frac{0,43118}{0,7681} = 0,5613.$$

Das moleculare Brechungsvermögen:

$$P\frac{A-1}{D} = 0,5613 \times 138 = 77,4594.$$

Nach der Theorie aber ist:

$$P\frac{A-1}{D} = 71,8.$$

Der Unterschied:

$$77,46 - 71,8 = 5,66.$$

Das specifische Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

$$\frac{n_\alpha - 1}{D} = \frac{0,4467}{0,7681} = 0,5816.$$

Das moleculare Brechungsvermögen:

$$P\frac{n_\alpha - 1}{D} = 0,5816 \times 138 = 80,2608.$$

Nach der Theorie:

$$P\frac{n_\alpha - 1}{D} = 73,4.$$

Unterschied:

$$80,26 - 73,4 = 6,86.$$

Also wurden wieder keine passenden Resultate erhalten. Jetzt musste man noch an der Reinheit des Kohlenwasserstoffs zweifeln, weil beim Eingiessen desselben in die Prismen

keine Vorsichtsmaassregeln gegen Absorbirung der Luft genommen waren. Die Analysen der Portionen, welche zur Bestimmung der Brechungsindices genommen wurden, gaben folgende Resultate:

1) 0,1555 Grm. der Subst. gaben 0,4850 Grm. CO_2 u. 0,1855 Grm. H_2O.
2) 0,1960 „ „ „ „ 0,6005 „ „ „ 0,2330 „ „
3) 0,1575 „ „ „ „ 0,4775 „ „ „ 0,1905 „ „

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	86,95	85,06	83,55	82,68
H_{18}	18	13,05	13,25	13,20	13,43
	138	100,00	98,31	96,75	96,11

Von der zweiten Portion wurde nur eine Analyse gemacht:

0,1645 Grm. der Substanz gaben 0,5120 Grm. CO_2 und 0,1985 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	84,88
H_{18}	18	13,05	13,40
	138	100,00	98,28

Der Kohlenwasserstoff war also trotz seiner Aufbewahrung in zugeschmolzenen Röhren doch nicht rein; offenbar hatte derselbe bei jedesmaligem Oeffnen der Röhre Sauerstoff aus der Luft absorbirt, wie denn auch der Gehalt an Kohlenstoff sich jedesmal geringer zeigte. Auch war in der Röhre beim Oeffnen stets verminderter Druck.

Unter Einhaltung grösster Vorsichtsmaassregeln wurden nun drei Portionen des Kohlenwasserstoffs rein dargestellt und sorgfältig untersucht.

Die Analysen der ersten Portion gaben folgende Resultate:

1) 0,1060 Grm. der Subst. gaben 0,3390 Grm. CO_2 u. 0,1295 Grm. H_2O.
2) 0,1080 „ „ „ „ 0,3455 „ „ „ 0,1320 „ „
3) 0,1180 „ „ „ „ 0,3760 „ „ „ 0,1400 „ „

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	86,95	87,22	87,24	86,90
H_{18}	18	13,05	13,57	13,58	13,18
	138	100,00	100,79	100,82	100,08

Bestimmung der Dampfdichte:

Gewicht der Substanz	0,0515	Grm.
Volum des Dampfes bei 184°	85,8	Ccm.
Barometerstand bei 0°	758,7	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	540	„
„ „ „ „ „ 27°	100	„
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54	„

Auf Luft reducirt, ergiebt sich die Dichte 4,77; für $C_{10}H_{18}$ wird berechnet der Werth: 4,78.

Analysen der zweiten und dritten Portion des Kohlenwasserstoffs:

1) 0,1495 Grm. der Substanz aus der zweiten Portion gaben 0,4765 Grm. CO_2 und 0,1810 Grm. H_2O.

2) 0,1620 Grm. der Substanz aus der dritten Portion gaben 0,5130 Grm. CO_2 und 0,1950 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
C_{10}	120	86,95	86,92	86,36
H_{18}	18	13,05	13,45	13,37
	138	100,00	100,37	99,73

Bestimmung des specifischen Gewichts für drei Portionen des Kohlenwasserstoffs:

	1. Grm.	2. Grm.	3. Grm.	
Gewicht des Wassers bei 0°	2,0050	2,0050	2,0050	
„ „ $C_{10}H_{18}$ „ 0°	1,5685	1,5750		
„ „ „ „ 15°	1,5450	1,5515		
„ „ „ „ 20°	1,5370	1,5445	1,5495	
Spec. Gewicht des $C_{10}H_{18}$ bei 0°	0,7825	0,7855		d. Wass. bei 0°
„ „ „ „ „ 15°	0,7705	0,7738		
„ „ „ „ „ 20°	0,7665	0,7703	0,7728 [1]	

Sodann wurde die Bestimmung der Brechungsindices für drei Linien des Wasserstoffs (α, β und γ) gemacht. Aus einigen Beobachtungen wurden die mittleren Grössen genommen und folgende Resultate erhalten:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$n_\alpha^{21°} = 1,44400.$	$n_\alpha^{20°} = 1,45160.$	$n_\alpha^{20,6°} = 1,45355.$
$n_\beta^{21°} = 1,45603.$	$n_\beta^{20°} = 1,46447.$	$n_\beta^{20,6°} =$ — —
$n_\gamma^{21°} = 1,49220.$	$n_\gamma^{20°} = 1,47288.$	$n_\gamma^{20,6°} = 1,47557.$

[1]) Bei 20,6°.

Daraus berechnet sich der Dispersionscoëfficient des Kohlenwasserstoffs:

	1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$B =$	0,62918	0,67311	0,73818

Die Brechungsindices, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

	1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$A =$	1,43171	1,43600	1,43642

Specifisches Brechungsvermögen, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

	1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$\frac{A-1}{D^{21^0}} =$	0,5639	0,56601	0,5647

Molecularbrechungsvermögen, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

	1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$P\frac{A-1}{D^{21^0}} =$	71,8182	78,1095	77,9286

Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Brechungsvermögen:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
6,02	6,31	6,1

Spec. Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

	1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$\frac{n_\alpha-1}{D^{21^0}} =$	0,5800	0,5862	0,5869

Molecularbrechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

	1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$P\frac{n_\alpha-1}{D^{21^0}} =$	80,0400	80,8976	80,9922

Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Brechungsvermögen:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
6,64	7,49	7,59

Da die erhaltenen Resultate unsere Frage gar nicht erläutern, so wurde ein anderer Weg der Untersuchung gewählt; statt des reinen Kohlenwasserstoffs wurden Lösungen

desselben in Benzol von verschiedenem Procentgehalt optisch untersucht.

Die Dichte der Lösungen bei der Temperatur, bei welcher der Brechungsindex bestimmt wurde, auf Wasser bei 0° bezogen, war folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.
D =	0,8547	0,8652	0,8681	0,8546	0,8616

Procentverhältniss der Lösungen:

	1.	2.	3.	4.	5.
$C_{10}H_{18}$ =	18 %	10,23 %	9 %	18,78 %	13,76 %
C_6H_6 =	82 „	89,77 „	91 „	81,22 „	86,24 „

Brechungsindices der Lösungen:

1.	2.	3.
$N_\alpha^{19,6^\circ} = 1,48643$	$N_\alpha^{19,3^\circ} = 1,49031$	$N_\alpha^{19,4^\circ} = 1,49160$
$N_\beta^{19,6^\circ} = 1,50241$	$N_\beta^{19,3^\circ} = 1,50665$	$N_\beta^{19,4^\circ} = 1,50800$
$N_\gamma^{19,6^\circ} = 1,51230$	$N_\gamma^{19,3^\circ} = 1,51690$	$N_\gamma^{19,4^\circ} = - - - -$

4.	5.
$N_\alpha^{21,6^\circ} = 1,48520$	$N_\alpha^{22,4^\circ} = 1,48834$
$N_\beta^{21,6^\circ} = 1,50092$	$N_\beta^{22,4^\circ} = 1,50470$
$N_\gamma^{21,6^\circ} = 1,51056$	$N_\gamma^{22,4^\circ} = 1,51470$

Aus diesen Resultaten wurde das specifische Brechungsvermögen der Lösungen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs, $\left(\frac{N-1}{D}\right)$, und auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge $\left(\frac{A-1}{D}\right)$ berechnet; dann lässt sich nach Biot's Formeln:

$$P\frac{N-1}{D} = \frac{n-1}{d}\varrho + \frac{n'-1}{d'}\varrho$$

und

$$P\frac{A-1}{D} = \frac{A-1}{d}\varrho + \frac{A'-1}{d'}\varrho',$$

das specifische Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs für beide Strahlen $\left(\frac{n-1}{d} \text{ und } \frac{A-1}{d}\right)$ und das moleculare Brechungsvermögen $\left(P\frac{n-1}{d} \text{ und } P\frac{A-1}{d}\right)$ berechnen. Die

Grössen in den oben angeführten Formeln: $\frac{n'-1}{d'}$ und $\frac{A'-1}{d'}$ sind Grössen, welche das specifische Brechungsvermögen des Benzols ausdrücken und in den angeführten Gleichungen bekannt sind:

$$\frac{n'-1}{d'} = 0{,}5635.$$

$$\frac{A'-1}{d'} = 0{,}5410.$$

	1. Lösung.	2. Lösung.	3. Lösung.	4. Lösung.	5. Lösung.
$\frac{N-1}{D} =$	0,56912	0,56670	0,5663	0,56775	0,56678

Dispersionscoëfficient der Lösungen:

	1.	2.	3.	4.	5.
$B =$	0,83578	0,85460	0,85774	0,82217	0,85565

Brechungsindices der Lösungen, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$A =$	1,46705	1,47049	1,47171	1,46614	1,4685

Specifisches Brechungsvermögen der Lösungen, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{A-1}{D} =$	0,5464	0,5438	0,54388	0,54545	0,54376

Hieraus ist das spec. Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{n-1}{d} =$	0,59472	0,5953	0,5944	0,5861	0,58735

Das moleculare Brechungsvermögen aber:

	1.	2.	3.	4.	5.
$P\frac{n-1}{d} =$	82,0713	82,15	82,0272	80,8818	81,0543

Unterschied zwischen dem gefundenen und berechneten Brechungsvermögen:

1.	2.	3.	4.	5.
8,67	8,75	8,63	7,48	7,65

Specifisches Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{A-1}{d}$ =	0,5711	0,56935	0,5674	0,56468	0,56106

Moleculares Brechungsvermögen bezogen auf denselben Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$P\frac{A-1}{d}$ =	78,8118	78,5703	78,3012	77,9989	77,4263

Unterschied zwischen den gefundenen und theoretischen Grössen:

1.	2.	3.	4.	5.
7,01	6,77	6,50	6,12	5,63

Schliesslich werde ich die Resultate der optischen Untersuchungen des Kohlenwasserstoffs in zwei Tabellen (S. 406 u. 407) anschaulich machen, wo in der ersten die Untersuchungen des reinen, in der zweiten aber des in Benzollösungen angewandten Kohlenwasserstoffs angeführt sind. In der letzteren Tabelle habe ich die analytischen Resultate der untersuchten Portionen nicht angeführt, weil sie in der ersten unter entsprechenden Nummern schon angeführt sind. Die Brechungsindices, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge, sind in allen Fällen aus n_α und n_β berechnet (ausser No. 5 der ersten Tabelle, wo derselbe aus n_α und n_γ berechnet ist).

Die gewonnenen Resultate stehen mit der von Brühl gegebenen Regel nicht im Einklang. Auffallend ist es, dass trotz der Reinheit des angewandten Kohlenwasserstoffs bei seiner optischen Untersuchung keine scharf übereinstimmenden Zahlen erhalten wurden. Eine Erklärung lässt sich dafür bislang nicht geben.

Tabelle I.

Der Kohlenwasserst. $C_{10}H_{18}$.	Die Resultate der Analyse.	Temperatur.	n_α	n_β	n_γ	Spec. Gew.	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{D}$	$\frac{A-1}{D}$	$R\frac{n_\alpha - 1}{D}$	R_α	Diff.	$P\frac{A-1}{D}$	R_A	Diff.
1	C = 86,90 H = 13,25 100,15	21,1°	1,44420	1,44500	—	0,7705	1,4305	0,5910	0,5765	0,5587	79,56	73,4	6,16	77,10	71,8	5,3
2	C = 86,13 H = 13,32 99,45	19.8	1,44670	1,45950	1,44650	0,7681	1,43118	0,66945	0,5816	0,5613	80,26	73,4	6,86	77,46	71,8	5,66
3	C = 86,90 H = 13,18 100,08	21	1,44400	1,45603	1,49220	0,7655	1,43171	0,62918	0,5800	0,5639	80,04	73,4	6,64	77,82	71,8	6,02
4	C = 86,92 H = 13,45 100,37	20	1,45160	1,46447	1,47228	0,7703	1,43600	0,67311	0,5862	0,56601	80,89	73,4	7,49	78,11	71,8	6,31
5	C = 86,36 H = 13,37 99,73	20,6	1,45355	—	1,47557	0,7728	1,43642[1]	0,73818	0,5869	0,5647	80,99	73,4	7,59	77,93	71,8	6,13

[1]) Berechnet aus n_α und n_γ.

Tabelle II.

Lösungen des Kohlenwasserstoffs in Benzol	Procentverhältniss der Lösungen.	Temperatur.	Spec. Gewicht.	N_α	N_β	N_γ	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$P\frac{A - 1}{d}$	R_A	Diff.
1	$C_{10}H_{18} = 18$ $C_6H_6 = 82$	19,6°	0,8547	1,48643	1,50241	1,51231	1,46705	0,83578	0,59472	0,5711	82,07	73,4	8,67	78,81	71,8	7,01
2	$C_{10}H_{18} = 10,23$ $C_6H_6 = 89,77$	19,3	0,8652	1,49031	1,50665	1,51690	1,47049	0,85460	0,5953	0,56935	82,15	73,4	8,75	78,57	71,8	6,77
3	$C_{10}H_{18} = 9$ $C_6H_6 = 91$	19,4	0,8681	1,49160	1,50800	—	1,47177	0,85774	0,5944	0,5674	82,03	73,4	8,63	78,30	71,8	6,50
4	$C_{10}H_{18} = 18,78$ $C_6H_6 = 81,22$	21,8	0,8546	1,48520	1,50092	1,51056	1,46614	0,82217	0,5861	0,56468	82,88	73,4	7,48	77,92	71,8	6,12
5	$C_{10}H_{18} = 13,76$ $C_6H_6 = 86,24$	22,4	0,8616	1,48834	1,50470	1,51470	1,4685	0,85565	0,58735	0,56106	81,05	73,4	7,65	77,48	71,8	5,63

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

I.

Unmittelbare Veranlassung zur Veröffentlichung dieser kritischen Gänge giebt mir die unlängst erschienene, umfangreiche Abhandlung[1]) von Emil Fischer über „Caffeïn, Theobromin, Xanthin und Guanin", ein unübertroffenes Muster für Solche, welche lernen wollen, wie man Berichte über die Ergebnisse chemischer Experimental-Untersuchungen nicht abfassen, und Schlussfolgerungen daraus nicht ziehen soll.

Ich knüpfe an den, gleich auf der ersten Seite sich findenden Satz an, welcher so lautet:

„Vor Allem scheint man sich der Hoffnung hingegeben zu haben, mit der Lösung des Hauptproblems, mit der Aufklärung der Harnsäureconstitution[2]), zugleich den Schlüssel für die Erkenntniss jener Substanzen mühelos zu gewinnen."

„Bis jetzt ist die Erwartung getäuscht worden. Trotz aller Bemühungen ist die atomistische Structur der Harnsäure räthselhaft geblieben[3]), und es ist noch kaum der Weg angedeutet, auf dem es gelingen mag, die Frage der Entscheidung zuzuführen."

„Unter diesen Umständen schien es mir angezeigt, das Studium jener Basen unabhängig von der Harnsäure aufzunehmen, um aus ihrer Kenntniss vielleicht umgekehrt neue Gesichtspunkte für die Erforschung der letzteren zu gewinnen." [4])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. (1882) **215**, 253 ff.

[2]) „*Harnsäureconstitution*"? — Fischer meint damit gewiss: „Constitution der Harnsäure"! H. K.

[3]) Und wird es ewig bleiben, — ich meine die Structur, nicht die chemische Constitution im Sinne von Berzelius. H. K.

[4]) Ich bin den entgegengesetzten Weg gegangen. Meine Studien über die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate,

Fischer gebraucht die Worte: „Atomistische Struktur der Harnsäure“, sagt aber nicht, was er darunter versteht. Was heisst „Atomistische Struktur“ überhaupt? Ist das die nämliche Sorte von Struktur, wie „chemische Struktur“ oder wie „chemische Constitution“, welche letzteren Worte in seiner Abhandlung abwechselnd und, wie es scheint, gleichbedeutend gebraucht sind?

Hr. Fischer war es seinen Lesern schuldig, vorweg eine Erklärung darüber abzugeben, was ihm das Wort: „Atomistische Struktur“ bedeutet, um so mehr, als bis jetzt meines Wissens noch nirgends mit verständlichen, klaren Worten ausgesprochen ist, was denn eigentlich unter „chemische Struktur“ verstanden wird.

Wenn aber Hr. Fischer „chemische Struktur“ für gleichbedeutend hält mit „chemische Constitution“ in modernem Sinne des Wortes, d. h. im Sinne einer der zahlreichen, von einander sehr abweichenden Interpretationen desselben, welche von Kekulé, Butlerow, Heintz, Erlenmeyer und anderen Struktur-Autoren[1]) gegeben sind, oder wenn er alle jene Definitionen verwirft, und gar eine eigene Definition davon im Sinne hat, so war er es den Lesern erst recht schuldig, seiner Abhandlung einen Commentar beizufügen, und deutlich auszusprechen, was ihm atomistische Struktur etc. ist.

Fischer spricht in seiner Abhandlung wiederholt von der Constitution des Caffeïns. Er ist uns die Erklärung darüber schuldig geblieben, ob er hier mit Kekulé die Lagerung der Atome im Caffeïn im Sinne hat, oder, mit Butlerow, die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der elementaren Atome im Caffeïn, oder mit demselben (andere Lesart) die Beschaffenheit des Caffeïns, wo-

---

deren Ergebnisse vorläufig in meinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie (S. 719 ff.) gedrängt niedergelegt sind, haben mich weiterhin zu Vorstellungen auch über die Zusammensetzungsweise des Caffeïns, Theobromins etc. geleitet, welche, wie kaum anders zu erwarten, von denen des Hrn. Fischer himmelweit verschieden sind. H. K.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 24, 389.

nach dasselbe Elemente enthält, die verschieden fest an einander gekettet sind, oder mit v. Gorup-Besanez, die Lagerung der Atome, die Gruppirung derselben im Molekül des Caffeïns, worüber wir aus seiner Bildungsweise, seinem Verhalten und seinen Umsetzungen Anschauungen gewinnen, oder mit Erlenmeyer: Die Aneinanderfügungsweise der Elementarbestandtheile des Caffeïns, oder mit demselben (andere Lesart): die Ruhelage der Bestandtheile des Caffeïns.

Fischer sagt S. 313: „Die im Vorhergehenden niedergelegten experimentellen Resultate scheinen mir richtig zusammengefasst völlig auszureichen, um ein sicheres Urtheil über die Constitution des Caffeïns zu gewinnen."

Heisst das nun (mit Heintz): .... um ein sicheres Urtheil über die Beschaffenheit des Caffeïns zu gewinnen, wonach dasselbe die Elemente enthält, die verschieden fest aneinander gekettet sind, oder (mit demselben): um ein sicheres Urtheil über die Beschaffenheit des Caffeïns zu gewinnen, welche dasselbe vermöge der relativen Entfernung seiner Atome von einander erlangt, oder mit Erlenmeyer: um ein sicheres Urtheil über die Ruhelage der Bestandtheile des Caffeïns zu gewinnen? etc. etc.

Fischer sagt darüber Nichts, er überlässt es dem Leser, sich dabei zu denken, was er will. Fischer bedauert (S. 253), dass die atomistische Struktur der Harnsäure räthselhaft geblieben sei. Ich sage ihm, und er würde sich das selbst sagen können, wenn er nicht in den verworrenen Vorstellungen der sog. Strukturchemie befangen wäre, dass, er mag unter den zahlreichen Definitionen von chemischer Struktur wählen, welche er will, die wirkliche chemische Constitution der Harnsäure mit solchen Hirngespinsten niemals aufgeklärt wird, weil die Chemie etwas Anderes und etwas Besseres ist, als chemische Mechanik.

Hr. Fischer, und die, denen er ohne eigenes Urtheil blindlings folgt, wie Baeyer, Kekulé u. A., werden die Struktur eines Gebäudes erkennen, wenn sie davon den Putz abkratzen („abbauen" heisst wohl solche technisch-chemische

Operation), und dann wahrnehmen, dass das Haus aus Backsteinen gebaut ist, noch weiter, wie und wo diese Steine an einander gefügt, geklebt, geleimt sind, wo sie an einander sitzen[1]), wo einfache und doppelte Bindung dieser Atome des Maurers vorhanden ist, wo dieselben Atome, nämlich Bausteine, sich, um mit Kekulé zu reden, gegen einander aufrichten, um eine Wölbung hervorzubringen, mit welchem Bindemittel die Steine verkittet sind, wo gewöhnlicher Mörtel, wo Gyps, wo Wassercement angewendet ist, wo die Steine einer Querwand, Seitenkette, in die der Hauptwand, Hauptkette, sich einhängen, und sie werden noch nach vielen anderen Seiten hin von der Struktur des Gebäudes genaue Kenntniss nehmen können.

Die Lösung solcher Aufgaben ist Sache des mechanischen Bautechnikers. Der Strukturchemiker, welcher vermeint, auf ähnliche Weise die mechanische Struktur chemischer Verbindungen entziffern zu sollen, würdigt damit unsere Wissenschaft herab; er leistet selbst nur mechanische Arbeit. Unvermögend, chemische Vorstellungen mit klaren, allgemein verständlichen Worten auszusprechen, weiss er blos mit mechanischen Hülfsmitteln zu arbeiten; dieses sein Handwerkszeug sind die Formeln, als Hauptaufgabe seiner Chemie gilt ihm die Gewinnung von Formeln. Wird ihm der Gebrauch von Formeln und Formelbildern oder, was dasselbe ist, der Gebrauch von Feder und Papier vorenthalten, so steht die Mechanik still, er kann sich nicht mehr deutlich machen.

Der wissenschaftliche Chemiker, welcher sich höhere Ziele setzt, als der mechanische Strukturchemiker, und welcher unter Constitution mit Berzelius das versteht, was das Wort ausdrückt: „Verfassung", welcher bei seinen Untersuchungen organischer Verbindungen von dem Erfahrungssatz ausgeht, dass die organischen Verbindungen mehr oder weniger einfache Abkömmlinge der anorganischen Verbindungen sind, bedarf des Handwerkzeugs der chemischen Formeln nicht, er arbeitet mit dem Geiste, er versteht seine

---

[1]) Vergl. Baeyer, Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2100.

chemischen Vorstellungen in deutliche Worte zu kleiden und auch ohne Formeln auszudrücken.

Dass dies auch bei Körpern von recht complicirter Zusammensetzung möglich, sogar leicht ausführbar ist, will ich hier an einem Beispiele darthun. Ich wähle dazu die Verbindung, von welcher E. Fischer sich dahin ausspricht, dass ihre atomistische Struktur trotz aller Bemühungen räthselhaft geblieben sei, die Harnsäure. Ich habe in neuerer Zeit über die chemische Constitution gerade dieser Verbindung viel nachgedacht, und aus den Ergebnissen der zahlreichen Experimentaluntersuchungen, welche seit 50 Jahren über diesen Gegenstand publicirt sind, mir eine Ansicht gebildet, welche meines Erachtens auch in die chemische Constitution der sehr zahlreichen Derivate der Harnsäure, einschliesslich des Caffeïns etc., Einblick zu geben verspricht.

Als Ergebniss dieser Speculation spreche ich hier den Satz aus: Die Harnsäure ist Substitutionsprodukt der Barbitursäure.

Was ist Barbitursäure, und wie leitet sich daraus die Harnsäure ab?

Ich hole, mit absichtlichem Beiseitelassen aller Formeln, etwas weit aus, um zugleich auch an diesem Beispiele darzuthun, dass und wie leicht eine so complicirte Substanz, wie die Harnsäure, auf die einfachsten anorganischen Verbindungen sich zurückführen lässt.

Wenn Methyl-Natrium und Kohlensäure zusammentreffen, so verbinden sie sich direct zu essigsaurem Natron. Diese und zahlreiche andere Thatsachen haben zu der Annahme geleitet, dass die Essigsäure das Derivat des noch hypothetischen Kohlensäurehydrats ist, welches an Stelle von einem Atom Hydroxyl ein Atom Methyl enthält: Methylcarbonsäure. Durch Austausch eines der drei Wasserstoffatome des Methyls dieser Methylcarbonsäure gegen Chlor entsteht Monochloressigsäure, aus dieser durch Austausch des Chlors gegen Cyan die Cyanessigsäure und hieraus Carboxyl-Essigsäure, Malonsäure.

Aus dieser Malonsäure geht durch Erhitzen mit Harnstoff, dem Produkte der Vereinigung von ebenfalls zwei anorganischen Verbindungen, Kohlensäure und Ammoniak, die Barbitursäure hervor. — Der Process verläuft so, dass aus Harnstoff, dem Derivat des Ammoniaks, welches das, aus einem Atom Kohlenstoff, einem Atom Sauerstoff und einem Atom Amid bestehende, Radical der Carbaminsäure an Stelle von einem At. Wasserstoff enthält, die Elemente von einem Molekül Wasser sich abspalten, wodurch Cyanamid entsteht, d. i. Ammoniak, worin Cyan die Stelle von einem Atom Wasserstoff vertritt, und dass eben dieses Cyanamid mit den Bestandtheilen des einen Carboxyls der Malonsäure derart in Wechselwirkung tritt, dass Wasser und ein Derivat des Carboxyls entsteht, welches an Stelle des ausgemerzten Hydroxyls Cyamid enthält, d. i. Amid, in welchem ein Atom Cyan für ein Atom Wasserstoff fungirt. Das resultirende einwerthige Radical nenne ich Carbonylcyamid.

Hiernach ist die Barbitursäure das Monocyamid der Malonsäure, d. i. Carboxyl-Essigsäure-Cyamid.

Aus dieser Barbitursäure werden durch bekannte Processe nach einander: Brombarbitursäure, Nitro- und Amidobarbitursäure erzeugt. Letztere enthält Amid an Stelle eines der beiden noch nicht substituirten typischen Wasserstoffatome des Methyls der Malonsäure resp. Essigsäure.

Denken wir uns dieses Amid der Amidobarbitursäure durch Hydroxyl ersetzt, so resultirt Oxybarbitursäure, d. i. Oxymalonsäurecyamid. Substituiren wir endlich in letzterer Verbindung das zweite Carboxyl auch noch durch Carbonylcyamid, so haben wir: „Harnsäure“.

Wir können demnach die Harnsäure als Oxybarbitursäurecyamid bezeichnen, d. h. als Oxymalonsäure, welche, an Stelle der beiden Carboxyle, zwei Atome Carbonylcyamid enthält.[1])

[1]) Diese Auffassung wird sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelingt, aus 1 Mol. Oxymalonsäure und 2 Mol. Harnstoff durch geeignete Behandlung direct 1 Mol. Harnsäure neben 4 Mol. Wasser darzustellen.

Dasjenige Derivat der Harnsäure, welches ein Atom Sauerstoff weniger, welches an Stelle des Hydroxylatoms Wasserstoff enthält, also das Malonsäure-Dicarbonylcyamid, hat die Zusammensetzung des Xanthins.[1])

Das Substitutionsprodukt dieses Malonsäure-Dicarbonylcyamids, welches an Stelle der zwei typischen Methylwasserstoffatome der Malonsäure zwei Atome Methyl enthält, hat die Zusammensetzung des Theobromins, und dasjenige, worin ausserdem noch ein Wasserstoffatom von einem der beiden Carbonylcyamide durch Methyl substituirt ist, die des Caffeïns.

Voraussichtlich existirt neben diesen noch ein vierfach methylirtes Xanthin.

Mit vorstehenden Darlegungen habe ich Zweierlei beabsichtigt, einmal den Beweis zu führen, dass chemische Formeln, deren Werth als Hülfsmittel zur Erleichterung des Verständnisses ich durchaus nicht verkenne, nicht durchaus nothwendig, geschweige denn unentbehrlich sind, um den Vorstellungen des Chemikers über die Constitution chemischer Verbindungen, selbst von so complicirten, wie die Harnsäure ist, verständlichen Ausdruck zu geben, und dass, wenn die Vorstellungen klar sind, diess blos mit Worten geschehen kann (was dem mechanischen Structurchemiker eben nicht möglich ist); und sodann, darzuthun, dass, wie die einfacheren organischen Verbindungen, so auch die complicirtest zusammengesetzten auf die Zusammensetzungsweise der anorganischen Verbindungen zurückgeführt werden sollen, wenn man ein klares Urtheil über ihre Constitution[2]) gewinnen will.

---

[1]) Vielleicht erhält man Xanthin durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff unter Mitwirkung Wasser entziehender Mittel.

[2]) Selbstverständlich hat für mich das Wort „Constitution" nur die Bedeutung, in welcher es von Berzelius gebraucht ist, und nicht die, in welcher Strukturchemiker nach der frivolen Corrumpirung es gebrauchen, welche Kekulé verschuldet hat, um eine Begriffsverwirrung hervorzubringen, und dann im Trüben zu fischen (vergl. dies. Journ. [2] **23**, 376).

Diesem Grundsatze folgend, habe ich die Ansicht gewonnen, dass die Harnsäure ein Derivat der Essigsäure, und weiterhin der Malonsäure, dass sie Oxymalonsäure-Dicarbonylcyamid ist, dass das Xanthin Malonsäure-Dicarbonylcyamid, und dass das Caffeïn Dimethylmalonsäure-Dicarbonylcyamid sei. — Und nun höre, oder vielmehr sehe man, was E. Fischer unter Caffeïn versteht!

Der Strukturchemiker E. Fischer, welcher von der Constitution des Caffeïns überhaupt keine Vorstellung hat, und die bei ihm nicht vorhandenen Vorstellungen natürlich nicht mit Worten auszusprechen vermag, speist uns S. 314 mit einem Formelbild ab, mit einem gemalten Schema, welches so aussieht:

```
CH3.N—CH
    |  ||
    CO C—N.CH3
    |  |
CH3.N—C=N>CO
```

welchem er dann noch die Erklärung anfügt, man könne hiernach das Caffeïn als ein Diuret der noch unbekannten, und vielleicht nicht beständigen Dihydrooxyacrylsäure: $CH(OH) = C(OH) - COOH$ betrachten.[1]

Wer das, was ich zuvor über die Constitution der Harnsäure und derjenigen Verbindungen, aus denen sie sich ableitet, mit Worten ausgesprochen habe, durch Formeln illustrirt sehen will, wird das, mit Ausnahme meiner erst später gewonnenen Anschauungen über die Constitution des Caffeïns etc. in meinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie in gedrängter Zusammenstellung finden.

Beim kritischen Durchgehen von Fischer's Abhandlung bin ich noch vielen anderen, höchst seltsamen Dingen begegnet, über welche der Leser gern Aufklärung hätte. So steht S. 261:

„Ich werde jedoch später auf eine principielle Verschie-

[1] Wer dieses liest, und wessen Sinn von dem Spiritismus strukturchemischer Lehren noch nicht ganz verdustert ist, dem bleibt Nichts übrig, als — Staunen.

denheit der Harnsäure von dem Caffeïn und seinen Homologen aufmerksam machen."

Neugierig, was Fischer unter principieller (das heisst doch grundsätzlicher) Verschiedenheit der Harnsäure und des Caffeïns verstehe, habe ich eifrig nach der Stelle seiner Abhandlung gesucht, wo er noch besonders darauf aufmerksam zu machen verspricht, leider — vergebens. Möchte er doch die Chemiker nachträglich darüber belehren.

Ebenso würde Fischer sich dem Leser verpflichten, welchem ernstlich daran liegt, seine Abhandlung zu verstehen, was an vielen Stellen ohne nähere Erklärungen unmöglich ist, wenn er den Sinn seiner Worte verdeutlichen wollte. S. 255 steht:

„... *So hätte man daraus den immerhin recht werthvollen Schluss ziehen können, dass das Caffeïn einen Ammoniakrest und drei Methylaminreste enthalte.*"

Was versteht Fischer hier wohl unter Ammoniakrest und nun gar unter drei Methylaminresten? Ein Rest ist das, was übrig bleibt, wenn man von einer Grösse etwas wegnimmt. Die hier in Frage stehende Grösse ist Ammoniak. Denkt man sich davon ein Atom Wasserstoff weg, so bleibt das einwerthige Radical Amid; zieht man vom Ammoniak zwei Atome Wasserstoff ab, so resultirt das zweiwerthige Imid, nach Subtraction von drei Atomen Wasserstoff bleibt der dreiwerthige Stickstoff übrig etc. Alle drei lassen sich, wenn man unklar und mehrdeutig sich auszudrücken befleissigt, Ammoniakreste nennen, und wirklich passirte es mir kürzlich in der Unterhaltung mit einem Strukturchemiker, dass er in einem Athemzuge Amid und Imid, beide als Ammoniakreste bezeichnete, und, als ich ihn darauf aufmerksam machte, dass das doch nicht wohl angehe, zugestand, dass man, um Abhandlungen der Strukturchemiker zu verstehen, Vieles errathen müsse. Die Abhandlung von Fischer hat mir das vollauf bestätigt.

Ich möchte einen Preis aussetzen, wenn derselbe überhaupt zu gewinnen wäre, für den, einschliesslich Hrn. Fischer selbst, welcher mir mit klaren Worten sagt, welchen Sinn

der folgende Satz hat, der sich auf S. 303 der Fischer'schen Abhandlung findet:

„*Daraus liess sich weiter mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass das Theobromin einen einfach-methylirten Alloxankern enthalte.*"

Was ist Alloxan? Fischer weiss das gewiss nicht, da ihm doch auch die Zusammensetzungsweise der Harnsäure nicht bekannt ist. Was ist Alloxankern? Fischer weiss das natürlich auch nicht. Das hindert ihn aber nicht, von einem methylirten Alloxankern zu sprechen, und zu erklären, dass derselbe ein Bestandtheil des Theobromins sei. Welch' wunderbare Erfolge hat doch die Strukturchemie aufzuweisen!

Aber damit hat Fischer seine Leistungsfähigkeit auf diesem Gebiete noch nicht erschöpft. Er sagt S. 288:

„*Die Bildung des Methylhydantoïns aus der Hydrocaffursäure ist für die Aufklärung der Constitution des Caffeïns von hervorragender Bedeutung. Ich glaube durch diese Spaltung den vollgültigen Beweis erbracht zu haben, dass in dem Caffeïn, wenn ich mich so ausdrücken darf, neben dem dimethylirten Alloxankern der Kohlenstoff-Stickstoffkern des Methylhydantoïns enthalten ist.*"

Fischer schiebt hier vorsichtig die Worte ein: „wenn ich mich so ausdrücken darf."

Ich sage, Hr. Fischer darf sich so nicht ausdrücken, ohne zugleich mit klaren Worten zu sagen, was er unter dimethylirtem Alloxankern und was er unter Kohlenstoff-Stickstoffkern des Methylhydantoïns versteht. Viele Chemiker werden mit mir in der Lage sein, das auch nicht zu verstehen, es nicht einmal zu errathen. — Was ist überhaupt hier **Kern**? — Herr Fischer ist es dem Leser schuldig, davon eine klare Definition zu geben.

Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren;

vorläufige Mittheilung

von

E. Drechsel.

Bekanntlich geht Phtalsäure beim Erhitzen mit Kalkhydrat auf ca. 330° unter Abspaltung von Kohlensäure in Benzoësäure über. Diese Reaction liess es möglich erscheinen, dass durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Glycocoll in höherer Temperatur Hippursäure unter Entwicklung von Kohlensäure gebildet werde, indessen hat der Versuch gezeigt, dass hierbei andere Produkte entstehen, welche den sogen. Phtalimidobenzoësäuren Gabriel's[1]) offenbar analog und der Hippursäure ähnlich constituirt sind.

Zur Darstellung der neuen Verbindung erhitzt man in einem Kölbchen Phtalsäureanhydrid (2 Thle.) zum Schmelzen und giebt sodann gepulvertes Glycocoll (1 Thl.) hinzu, welches sich zum Theil sofort unter Aufbrausen löst. Dieses beruht aber nicht, wie es den Anschein haben könnte, auf der Entwicklung eines Gases, sondern nur von Wasserdampf. Unter fortwährendem Umschwenken erhitzt man dann über freiem Feuer, bis sich allmählich alles Glycocoll gelöst hat und das Produkt eine klare, schwach gelbe geschmolzene Masse darstellt, und lässt dann erkalten. Die Masse erstarrt bald vollkommen krystallinisch; man löst sie in viel kochendem Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und lässt krystallisiren. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CO)_2O + H_2N.CH_2.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.N.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

und zwar quantitativ; der Gewichtsverlust beim Zusammenschmelzen des Glycocolls mit dem Anhydrid berechnet sich zu 8,07 % der Gesammtmenge, gefunden wurde derselbe zu 8,37 % (die Verflüchtigung einer Spur Anhydrid mit den Wasserdämpfen ist nicht wohl zu vermeiden).

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2261.

Die entstandene Verbindung, Phtalylglycocoll, oder, wie ich der Kürze und der Analogie mit der Hippursäure halber dieselbe zu nennen vorschlage, Phtalursäure, zeichnet sich durch ihr ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Aus heissen verdünnten wässrigen Lösungen scheidet sie sich häufig in Krystallen aus, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen; ich erhielt Nadeln von 15—20 Cm. Länge bei nur ca. 0,5 Mm. Dicke. Dieselben sind anscheinend rhombische Prismen, da sie aber in sehr feine Spitzen auslaufen, so wäre es wohl möglich, dass sie äusserst spitze Rhomboëder darstellen; leider sind diese langen Nadeln höchst zerbrechlich. Concentrirtere heisse wässrige Lösungen erstarren beim Erkalten völlig zu einem prächtigen, aus lauter diamantglänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei, da die Phtalursäure zwar in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem aber sehr leicht löslich ist. Wie bedeutend die Löslichkeit in höherer Temperatur wächst, geht am deutlichsten daraus hervor, dass eine heisse concentrirte Lösung durch Zugiessen von kaltem Wasser sofort krystallinisch gefällt wird, und hierauf beruht auch eine andere Erscheinung, welche man beim Lösen der Säure beobachtet. Erhitzt man nämlich eine gewisse Menge Säure mit Wasser, so wachsen aus derselben blumenkohlähnliche Massen heraus, so dass die ganze überstehende Flüssigkeit zu einem Krystallbrei werden kann; die am Boden gebildete heisse concentrirte Säurelösung wird beim Zusammentreffen mit dem obenstehenden noch kalten Wasser sofort wieder krystallinisch gefällt. In Alkohol ist die Säure auch löslich, ebenso aber schwer in Aether; durch Umkrystallisiren aus letzterem kann man sie fast völlig von dem Farbstoffe befreien, dem die rohe Säure ihre gelbe Farbe verdankt. Die Säure schmilzt bei 191—192° (uncorr.) und erstarrt bei ca. 156° unter beträchtlicher Contraction; höher erhitzt verhält sie sich ähnlich der Hippursäure, giebt ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, etwas kohlige Masse und schwachen Geruch nach Benzonitril. Gegen conc. Salzsäure verhält sie sich ganz wie Hippursäure; erhitzt man sie damit einige Stunden im kochenden Wasserbade, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung nur Phtal-

säure aus, welche an ihrer Krystallform und dem Verhalten beim Erhitzen leicht als solche erkannt werden kann.

Die Phtalursäure ist eine starke Säure, welche kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zersetzt; ihre Salze krystallisiren theilweise ganz prachtvoll.

Das Natronsalz ist in Wasser leicht löslich, und wird durch Alkohol gefällt; es krystallisirt in grossen flachen Prismen, oder kleinen vierseitigen, diamantglänzenden dicken Säulen, welche an trockner Luft etwas verwittern; die Lösung reagirt neutral.

Das Kalksalz wurde durch Sättigen der kochenden Säurelösung mit kohlensaurem Kalk erhalten; die Lösung reagirt neutral und setzt beim Abkühlen das Salz zunächst in äusserst dünnen flachen Prismen ab, welche anfangs sehr biegsam sind, allmählich aber dicker und fester werden. Die Mutterlauge giebt beim Verdampfen noch viel Salz, da die Löslichkeit desselben in Wasser mit der Temperatur nicht sehr zu wachsen scheint.

0,5324 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 139° 0,0378 Grm. H_2O und hinterliessen beim Glühen, nachherigem Lösen in verdünnter Salpetersäure und wiederholtem starken Glühen 0,0624 Grm. CaO. Die Verbindung: $(C_{10}H_6NO_4)_2Ca + 2H_2O$ enthält: 7,43 % H_2O, gef. 7,1 %. und 11,57 % CaO, gef. 11,72 %. Das Salz war demnach oberflächlich etwas verwittert; für das wasserfreie Salz berechnen sich 12,50 % CaO. gef. 12,62 %.

Das Platodiammoniumsalz, durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Platodiammoniumoxyd erhalten, ist völlig neutral, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus theils in prachtvollen farblosen, stark lichtbrechenden grösseren Prismen, theils in kleinen Nadeln, welche beide kein Krystallwasser enthalten.

0,2242 Grm. der grösseren Prismen verloren 0,0005 Grm. in vier Stunden bei 120° und hinterliessen dann beim Glühen 0,0656 Grm. Pt; 0,4370 Grm. der feinen Nadeln gaben 0,0007 Grm. Verlust und 0,1285 Grm. Platin. Die Verbindung: $Pt\begin{cases} N_2H_6(C_{10}H_6NO_4) \\ N_2H_6(C_{10}H_6NO_4) \end{cases}$ enthält: 29,89 % Pt; gefunden wurden: I. 29,32 %, II. 29,45 % Pt.

Versetzt man eine mässig concentrirte warme wässrige Lösung des Natronsalzes unter Umschwenken mit Kupfer-

vitriollösung, so erstarrt das Ganze in kürzester Frist zu einer Krystallmasse, sodass man das Gefäss umkehren kann, ohne das etwas ausfliesst. Durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wird das Salz rein erhalten. Es bildet licht himmelblaue, seideglänzende flache mikroskopische Prismen; bei langsamer Ausscheidung erscheint es dagegen in schönen rhombischen Tafeln.

0,5143 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 135° 0,0548 Grm. an Gewicht; der Rückstand lieferte beim starken Glühen an der Luft 0,0763 Grm. CuO. Die Verbindung: $(C_{10}H_6NO_4)_2Cu + 3H_2O$ enthält 10,28 % H_2O und 15,13 % CuO; gefunden wurden 10,65 % H_2O und 14,84 % CuO; das wasserfreie Salz enthält 16,86 % CuO, gefunden: 16,61 %. Das Salz enthielt demnach noch eine Spur anhängender Feuchtigkeit.

Bemerkenswerth ist noch, dass das Salz beim langsamen und sehr vorsichtigen Erhitzen im Porzellantiegel ein prachtvolles, aus langen flachen Nadeln bestehendes Sublimat gab; durch seine Unlöslichkeit im Petroleumäther unterscheidet es sich von Benzoësäure, und da es aus der heissen wässrigen Lösung wieder in schönen Nadeln, nicht in atlasglänzenden Blättchen krystallisirte, so kann es auch nicht wohl mit Phtalsäureanhydrid identisch sein. Weitere Versuche müssen die Natur dieses Körpers (Methylphtalimid?) aufklären.

Wird die wässrige Lösung der Säure mit überschüssigem Magnesiahydrat gekocht, so erhält man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist; erst nach völliger Neutralisation mit Phtalursäure erhält man eine Lösung, welche zunächst beim Abdampfen einen theilweise amorph erstarrenden Syrup hinterlässt. Allmählich bilden sich einige Krystalle in demselben, und rührt man nun nach Zusatz von ein paar Tropfen Wasser gut durch, so erstarrt fast alles zu einem Krystallbrei, der in Wasser sehr leicht löslich ist.

Von den Salzen mit schweren Metalloxyden krystallisiren das Kobalt-, Manganoxydul-, Cadmium- und Zinksalz in schönen Tafeln und Prismen; das Silbersalz krystallisirt weniger gut, schwärzt sich am Lichte; das Nickelsalz krystallisirt auch nicht besonders schön, ebenso das Bleisalz.

Schmilzt man Phtalsäureanhydrid mit Leucin zusammen, so entweicht ebenfalls Wasser, doch macht sich gleichzeitig der Geruch nach Amylamin bemerklich; das Produkt schmilzt unter kochendem Wasser zu einem dicken Oel, welches in Wasser nur sehr wenig löslich zu sein scheint, und allmählich krystallinisch erstarrt; aus der überstehenden Flüssigkeit setzen sich nach längerem Stehen schöne Büschel aus haarfeinen Nadeln ab.

Taurin löst sich nicht in siedendem Phtalsäureanhydrid.

Die beschriebene Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Glycocoll ist vielleicht eine allgemeine, wenigstens löst sich Glycocoll unter ganz ähnlichen Erscheinungen auch in geschmolzenem Bernsteinsäureanhydrid. Die Produkte sind aber leichter löslich und deshalb schwieriger rein darzustellen. Die Versuche sollen in der angedeuteten Richtung fortgesetzt werden; namentlich auch mit Sarkosin, welches entweder eine zweibasische Säure: $N\left\{\begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\CO.C_6H_4.CO_2H\\CH_3\end{array}\right.$, oder unter Abgabe von Methylalkohol Phtalursäure geben kann.

Leipzig, im März 1883.

Kleine Mittheilungen;

von

Demselben.

1. Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen.

Versuche in zugeschmolzenen Röhren von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen ganz verloren geht; es dürfte daher nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen, eine Methode mitzutheilen, welche gestattet, die Versuche mit wenigen Milligrammen anzustellen, den Verlauf der Reaction genau zu

beobachten und die Gefahr einer Explosion auf ein Minimum zu verringern. Man erreicht diese Vortheile, indem man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Gasleitungsröhre von etwa 3—4 Mm. lichter Weite und 1 Mm. oder mehr Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen, dickwandigen Capillare ausgezogen; die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 Cm. betragen, der Capillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 Cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein etwas weites und langes Proberöhrchen mittelst eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen, schlecht schliessenden Korkstopfens fest ein, sodass das untere Ende etwa 1—1,5 Cm. vom Boden des Proberöhrchens entfernt bleibt; in letzteres giebt man eine je nach der gewünschten Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, dass das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineintaucht, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so regulirt, dass das ganze Versuchsröhrchen und ein Stück der Capillare von den Dämpfen umspült werden, ohne dass jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmässig unter einen Abzug und lässt dessen Fenster herunter.

Man kann nun den Verlauf der Reaction ganz genau beobachten, ob und bei welcher Temperatur dieselbe eintritt, ob eine Bräunung oder eine Gasentwicklung etc. stattfindet, und da gewöhnliche Gasleitungsröhren erfahrungsgemäss einen ganz bedeutenden Druck aushalten, so hat man kaum eine Explosion zu fürchten, selbst nicht beim Erhitzen im Schwefeldampfe. Sollte aber dennoch eine solche eintreten, so sind die Folgen derselben ganz unbedeutend, da eben nur das grössere Proberöhrchen zerschlagen wird und der Verlust an Material ein kaum nennenswerther ist. Hat man sich aber durch solche Versuche im Kleinen erst über den Verlauf der Reaction orientirt, so ist es natürlich hernach viel leichter, für Versuche in grösserem Maassstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

2. Ueber die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren.

Vor einiger Zeit hatte ich angegeben, dass man bei Anstellung der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren zweckmässiger syrupdicke Phosphorsäure anstatt der concentrirten Schwefelsäure anwende. In Nr. 43 der Chemikerzeitung vom vorigen Jahre findet sich nun eine Mittheilung von F. Becker, dass ihm die Reaction in dieser Abänderung nicht gelungen sei. Die Ursache dieses Misslingens kann nach meinen Erfahrungen eine doppelte sein: die Rothfärbung tritt nämlich nicht ein, wenn man zuviel Phosphorsäure oder auch zu concentrirte anwendet. Sicher gelingt dieselbe, wenn man die zu prüfende feste Substanz (z. B. ein winziges Körnchen cholalsaures Natron) nebst einer Spur Rohrzucker in ganz wenig (1—3 Tropfen) einer Mischung von 5 Vol. käuflicher syrupdicker Phosphorsäure mit 1 Vol. Wasser löst; erwärmt man jetzt das Ganze durch Eintauchen in kochendes Wasser, so stellt sich in kürzester Frist die schöne Rothfärbung ein, falls Gallensäuren zugegen sind.

Einfache Darstellungsweise von Phenetol.

Vor einer Reihe von Jahren ist in meinem Laboratorium versucht, Anisol und Phenetol durch Erhitzen concentrirter wässriger Lösungen von methyl- resp. äthylätherschwefelsaurem Alkalisalz und Phenolnatrium in einer Retorte mit aufrecht stehendem Kühler darzustellen. Dies Verfahren gab reichliche Ausbeute. Dasselbe ist meines Wissens nicht veröffentlicht ausser durch Prof. v. Meyer in seinem ausführlichen Lehr- und Handbuche der organischen Chemie Bd. II, S. 453, und neuerdings von mir in meinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie S. 389.

Es bedarf zu dieser Darstellung des reinen ätherschwefelsauren Salzes nicht. Man gewinnt gleiche Ausbeute auf folgende Weise:

Rohe Aetherschwefelsäure, wie man sie durch rasches Mischen gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und

starken Alkohols bereitet, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit so viel Soda neutralisirt, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, und die Salzlösung über freiem Feuer eingedamft, bis reichliche Mengen schwefelsaures Natron auskrystallisirt sind. Die davon warm abgegossene Lösung wird, wenn nöthig, durch ferneres Eindampfen noch mehr concentrirt, darauf mit dicklicher Lösung von Phenolnatrium vermischt, und das Gemisch in einem Autoclav unter sieben Atmosphärendruck einige Stunden auf der Temperatur von 150° erhalten.

Die Lösung von Phenolnatrium wird durch Vermischen der berechneten Mengen von Phenol und der käuflichen starken Natronlauge von 1,33 spec. Gewicht bereitet. Bei Berechnung der erforderlichen Mengen Phenol und ätherschwefelsaurem Salz geht man von der Annahme aus, dass vom verwendeten Alkohol 50 Procent als ätherschwefelsaures Natron gewonnen sind.

Nach Oeffnen des Autoclav sieht man das gebildete Phenetol auf dem halbfesten Salzgemisch schwimmen. Es wird abgehoben, mit Wasser geschüttelt und rectificirt.

Für Darstellung des Phenetols im Grossen möchte sich die Benutzung des rohen ätherschwefelsauren Kalks statt des Natronsalzes empfehlen, welches eben so reichliche Mengen davon giebt. Auf gleiche Weise lässt sich das Anisol, und ohne Zweifel auch Nitranisol resp. Nitrophenetol mittelst Nitrophenolnatrium gewinnen. H. Kolbe.

Die Ptomaïne; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen;

von

J. Guareschi und A. Mosso in Turin.[1])

Einleitung.

Die nachfolgende Abhandlung zerfällt in drei Theile. Der erste enthält Untersuchungen über die Produkte der Fäulniss von Gehirn, Fibrin und Blut, und deren chemische und physiologische Eigenschaften, sowie über die Giftwirkung derselben im Vergleich mit anderen Giften, mit denen sie

[1]) Auszug aus Archives italiennes de Biologie II, S. 367, mitgetheilt von E. Drechsel.

möglicherweise verwechselt werden könnten. Ferner wurde auch vollkommen frisches Gehirn und Fleisch auf einen Gehalt von Ptomaïnen untersucht, wodurch die Verfasser zu einer Experimentalkritik der gebräuchlichsten Methoden zum Nachweis von Ptomaïnen und Alkoloïden in frischen Geweben geführt wurden. Als Resultat dieser für die gerichtliche Medicin wichtigen Versuche hat sich ergeben, dass die Anwendung der Schwefelsäure zur Behandlung thierischer Materien (Methode von Dragendorff) aufgegeben werden muss.

Der zweite Theil enthält neue Untersuchungen über gefaultes Fibrin. Da bei der Fäulniss thierischer Massen ansehnliche Mengen organischer Säuren entstehen, haben die Verfasser die Extraction der Ptomaïne ohne Zusatz einer anderen Säure zu bewerkstelligen gesucht. An diese Versuche werden sich andere über die Eigenschaften, Zusammensetzung und physiologische Wirkung der Ptomaïne aus anderen Eiweissstoffen und verschiedenen Organen anschliessen, wobei die Verfasser die Möglichkeit der Anwesenheit von Ptomaïnen in frischem Fleische berücksichtigt haben. Ferner wurden vergleichende Versuche angestellt über die Zusammensetzung und Giftwirkung derjenigen Ptomaine, welche sich aus Fleisch bei verschieden langer Dauer der Fäulniss (2, 4, 6, 8 und 10 Monate) unter sonst gleichen Bedingungen bilden.

Der dritte Theil endlich wird einen geschichtlichen und kritischen Ueberblick über die bisher erschienenen Arbeiten auf diesem Gebiete enthalten.

I. Die Lösungsmittel.

Da bei den folgenden Untersuchungen sehr bedeutende Mengen (oft mehrere Hektoliter) der verschiedenen Lösungsmittel gebraucht wurden, so haben die Verfasser, um nicht durch dieselben alkaloïdähnliche Substanzen in die Untersuchungsobjecte einzuführen, die grösste Sorgfalt auf deren völlige Reinigung verwendet.

Der Aether wurde zuerst zwei Mal mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen, und über Kalk destillirt; manchmal auch noch über Natrium rectificirt.

Der gewöhnliche, durch Destillation über Kalk gereinigte Aethylalkohol des Handels enthält fast stets kleine Mengen einer alkaloïdähnlichen Substanz, deren Geruch an den des Nicotins und des Pyridins erinnert; die Lösungen desselben werden durch Chlorgold, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, und das Mayer'sche Reagens

gefällt, nicht aber durch Platinchlorid, Tannin, und geben nur wenig oder gar kein Berlinerblau mit einem Gemisch von Ferridcyankalium und Eisenchlorid. Einmal wurde auch eine Base gefunden, welche ausser durch die angegebenen Reagentien auch durch Platinchlorid krystallinisch gefällt wurde. Diese Befunde stimmen mit früheren Beobachtungen von Krämer und Pinner, Oser und E. Ludwig überein; zur Reinigung des Alkohols genügt es, denselben ein- oder zweimal mit etwas Weinsäure zu destilliren.

Aehnliche Verhältnisse zeigt der Amylalkohol, in welchem die Verfasser ebenso wie Haitinger beachtenswerthe Mengen Pyridin (0,5%) fanden; die Reinigung desselben geschah in derselben Weise wie bei dem Aethylalkohol.

Das Chloroform wurde durch Waschen mit reinem, dann mit schwach alkalischem (K_2CO_3) Wasser, Trocknen über $CaCl_2$ und Destilliren gereinigt.

Käuflicher Petroleumäther von Trommsdorff enthielt eine Spur einer Base, welche ähnlich wie Trimethylamin und etwas nach Pyridin roch, und schöne Octaëder eines Platindoppelsalzes gab.

Auch in krystallisirbarem Benzol von Böhringer und Sohn, sowie in Benzol von Merck (Siedep. 80—85°) fanden sich kleine Mengen von Pyridin.

Eine mit doppeltkohlensaurem Natron neutralisirte Lösung von Weinsäure gab mit reinem Aether geschüttelt keine Spur einer alkaloïdähnlichen Substanz ab.

II. Gefaulte Hirnmasse.

Zur Aufsuchung der Ptomaïne in gefaulter Hirnmasse benutzten die Verfasser die Methode von Stas u. Otto, und stellten Controlversuche nach genau dem gleichen Verfahren mit frischem Gehirn an. 36 Kilo Menschenhirn wurden 1—2 Monate in einem Glasballon bei 10—15° sich selbst überlassen; nach dieser Zeit waren sie in einen gleichförmigen Brei von sehr unangenehmen Geruch verwandelt, dessen ganze Menge mit 2 Vol. 97 grädigem Alkohol und 100 Grm. Weinsäure einige Stunden bei 50—70° im Wasserbade digerirt wurde. Der Alkohol wurde dann abgezogen, der Rückstand nochmals mit 1 Vol. Alkohol und etwas Weinsäure digerirt, hierauf Alles filtrirt und gut mit Alkohol gewaschen, von welchem im Ganzen 147 L. gebraucht wurden. Die alkoholischen Lösungen wurden auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur verdunstet, und der Rückstand zur Entfernung des Fettes drei Mal mit Aether

extrahirt.[1]) Die rückständige wässrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, und 10 Mal hintereinander mit absolutem Alkohol ausgezogen, wozu ca. 20 L. gebraucht werden. Die alkoholischen Auszüge wurden nach Zusatz von etwas Weinsäure in einer Retorte auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom bis auf $^3/_4$ L. abdestillirt (wobei die flüchtigen Basen [B] in HCl aufgefangen wurden), der saure Rückstand [A] in einer Porzellanschale von Alkohol befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen bedeutenden wässrigen, rothbraunen, stark sauren Rückstand von widerwärtigem Geruch, welcher auf Zusatz von Wasser ein Oel, vermuthlich zusammengesetzte Aether, abschied; die wässrige Lösung gab beim Verdampfen einen sauren Syrup, der erst mit Schwefelsäure versetzt mit Aether ausgeschüttelt wurde und dann nochmals, nach vorgängiger Uebersättigung mit Natriumbicarbonat. Diese letzte Aetherlösung hinterliess einen Rückstand, welcher mit Salzsäure neutralisirt durch Chlorgold, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Mayer'sches Reagens, Palladiumchlorür, Pikrinsäure und Jodjodkalium gefällt wurde, nur schwach aber durch Tannin und gar nicht durch Platin- oder Quecksilberchlorid. Durch Kaliumpermanganat färbt er sich violett.

Der mit Aether erschöpfte wässrige Rückstand (A) wurde mit Natriumbicarbonat übersättigt und zehn Mal mit Aether ausgeschüttelt. Dieser Aether hinterliess beim Abdestilliren einen wässrigen alkalischen, rothbraunen, nicht allzu unangenehm riechenden Rückstand, welcher die gewöhnliche Alkaloïdreactionen gab. Ein Theil davon wurde mit Salzsäure neutralisirt und zu physiologischen Versuchen verwandt; der Rest wurde mit Schwefelsäure angesäuert, nochmals mit Aether ausgezogen, dann mit Natriumbicarbonat übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Dieser Auszug hinterliess einen wässrigen, mit Oeltröpfchen gemengten, alkalisch reagirenden Rückstand.

Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Chlorgold einen sehr starken gelben Niederschlag, unter Reduction; ebenso mit Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Mayer'schem Reagens, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Marmé'schem Reagens, Jodjodkalium, Tannin, doppelt chromsaurem Kali, Palladiumchlorür und Quecksilberchlorid; ferner giebt sie einen Niederschlag von Berlinerblau mit einem Gemisch von Ferridcyankalium und Eisenchlorid. Durch Fröhde's Reagens

[1]) Diese Aetherextracte sind auch alkaloïdhaltig, da manche Alkaloïde und ihre Salze in Fetten löslich sind.

wird sie braun, durch eine saure Lösung von Kaliumpermanganat violett gefärbt. Zur Trockne verdampft und mit $K_3 Cr_2 O_7 + H_2 SO_4$ behandelt giebt sie keine besondere Färbung.

Die flüchtigen Basen B erwiesen sich als Ammoniak und Trimethylamin; ihre Menge war sehr beträchtlich (ca. 44 Grm. NH_4Cl und ca. 4 Grm. Trimethylamingoldchlorid), während die der Ptomaïne zu gering war, als dass dieselben hätten näher untersucht und analysirt werden können, um so weniger, als sie zu physiologischen Versuchen dienen sollten.

III. Gefaultes Fibrin.

Um eine zur chemischen und physiologischen Untersuchung hinreichende Menge Ptomaïn zu erhalten, haben die Verfasser mehrere Hundert Kilogramme Fleisch, Fibrin, Blut, Hirn etc. faulen lassen; die Versuche beschränken sich zur Zeit auf die Ptomaïne des Fibrins, mit welchem, als der einfachsten der genannten Substanzen, die Verfasser begonnen haben. Ihre Erwartung, dass das Fibrin weniger zahlreiche Produkte liefern werde, hat sich erfüllt; sie haben aus demselben nur ein einziges, wohl charakterisirtes Ptomaïn erhalten.

Erste Reihe: Extraction unter Anwendung von Säuren.

140 Kilo gut gewaschenes, nur sehr wenig Blut enthaltendes Ochsenblutfibrin wurden in zwei Gefässen von glasirtem Thon (0,60 Met. × 0,40 Met.), welche auf Dreifüssen stehend mit je einer grossen Glocke von Zinkblech, (1 Met. × 0,75 Met.), die am oberen Ende einen Hahn zum Ablassen der Gase trug, bedeckt waren, während 5 Monaten (15. Mai — 15. Okt.) sich selbst überlassen. Der Rand der Glocken tauchte 15 Cm. tief in Wasser.

Nach der angegebenen Zeit war das Fibrin in eine dicke, dunkelrothe, homogene Flüssigkeit verwandelt, welche nur eine geringe Menge fester Theile suspendirt enthielt; Reaction stark sauer; Geruch anfangs sehr stark, jetzt viel weniger intensiv. Die Ptomaïne wurden daraus nach der Methode von Gautier und Etard[1]) gewonnen, zu welchem Zwecke die Masse mit Schwefelsäure angesäuert (130 CC. 10% auf 20 L.) auf dem Wasserbade bei ca. 60° eingedampft wurde. Bei stark vorgeschrittener Concentration roch die Masse stark nach Skatol; nachdem sie zu einem dicken Brei geworden, wurde sie mit Barytwasser bis zur deut-

[1]) Compt. rend. 94, 1600.

lich alkalischen Reaction versetzt (Geruch nach Ammoniak), nach 24 Stunden abfiltrirt, und Filtrat und Waschwässer, welche ganz klar und dunkelroth aussehen, lange Zeit mit Chloroform geschüttelt. Im Ganzen wurde 12 Mal mit Chloroform extrahirt (anfangs 1, dann $1^1/_2$—2 L. auf 6 L. Lösung); es mag gleich hier bemerkt werden, dass alle verschiedenen Chloroformlösungen ein und dasselbe Ptomaïn enthielten.

Erster Chloroformauszug. Die gelbe Chloroform-Lösung wurde zunächst abdestillirt, dann abgedampft; Ammoniak entweicht in ziemlicher Menge, und ein dunkelgoldgelber, öliger, nach Skatol und Pyridin oder Coniin riechender Rückstand bleibt. Derselbe wird mit conc. Weinsäure versetzt, wobei sich ein braunes Harz abscheidet, welches durch Ausschütteln mit Aether entfernt wird; die farblos gewordene Lösung wird mit 50 % Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wobei sich braune Oeltröpfchen auf der Oberfläche abscheiden, die mit Aether aufgenommen werden, und beim Verdampfen desselben zurückbleiben. So wird ein braunes, schnell verharzendes, stark alkalisches Oel von schwachem pyridin- oder coniin-ähnlichem Geruch erhalten, welches in Wasser wenig löslich ist; ein Theil desselben dient zu physiologischen Versuchen, der andere, in Salzsäure gelöst und eingedampft, giebt einen Rückstand von folgenden Reactionen: mit

1) Goldchlorid: krystallinischer gelber Niederschlag, dann Reduction von metallischem Gold;
2) Platinchlorid: starker, fahlgelber, krystallinischer Niederschlag;
3) Mayer'sches Reagens: weisslicher Niederschlag;
4) Quecksilberchlorid: weisser Niederschlag;
5) Pikrinsäure: anfangs amorpher Niederschlag, der sich dann in blumenkohlähnliche Gebilde umwandelt;
6) Tannin: weisslicher Niederschlag;
7) Phosphormolybdänsäure: starker, gelber Niederschlag, in Ammoniak schwer und ohne blaue Färbung löslich, welche nur erscheint, wenn derselbe mehrere Stunden nach der Fällung gelöst wird;
8) Phosphorwolframsäure: weissgelber Niederschlag;
9) Dichromsaures Kali: gelber, kaum krystallinischer Niederschlag;
10) Jodjodkalium: Kermesfarbener Niederschlag;
11) Jodjodwasserstoff: ebenso;
12) Ferridcyankalium: bläulicher Niederschlag, der mit Eisenchlorid sofort Berlinerblau giebt.

Form und Farbe dieser Niederschläge wechseln oft etwas je nach Umständen und nach der Concentration; so giebt eine concentrirte Lösung mit $PtCl_4$ einen amorphen, eine verdünnte einen krystallinischen Niederschlag.

Das salzsaure Salz des Ptomaïns krystallisirt in farblosen, cholesterinähnlichen Platten, die etwas zerfliesslich sind. Das Platindoppelsalz ist ein leichter, fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht verharzend und unveränderlich bei 100°.

0,1776 Grm. desselben, mit $PbCrO_4$, CuO und Silberspiralen verbrannt, gaben 0,2170 Grm. CO_2 und 0,0734 Grm. H_2O.

0,1635 Grm. gaben 6 Ccm. N bei 12° und 735 Mm. Hg.

0,1432 Grm. gaben 0,0394 Grm. Pt, woraus das Chlor berechnet.

In nachstehender Tabelle ist diese Analyse (I) nebst denjenigen der aus den späteren Chloroformauszügen erhaltenen Platindoppelsalze mit den für die Formel:

$$(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$$

berechneten zusammengestellt:

$(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ verlangt:		I.	III, IV.	VI.	VII.	VII.	IX.	X.	XI.
C	33.92 %	33,33	32,56	—	33,48	—	—	33,95	34,44
H	4,51 „	4,56	4,18	—	4,20	—	—	3,98	4,39
N	3,95 „	4,96	5,10	—	—	—	—	—	—
Pt	27,49 „	27,51	28,03	27,72	27,45	27,84	26,28	26,40	26,29
Cl	30,13 „	30,10	30,65	—	—	—	—	—	—
	100,00								

Diese Zahlen stimmen hinreichend unter sich und mit den berechneten überein, um zu beweisen, dass in allen successiven Chloroformauszügen ein und dasselbe Ptomaïn enthalten war, und dass demselben in der That die angegebene Formel zukommt; vorstehende Analysen sind übrigens die ersten, welche von einem Ptomaïn aus gefaultem Säugethiergewebe ausgeführt worden sind. Nencki[1]) hat eine Base von der Formel $C_8H_{11}N$ aus gefaultem Leim erhalten; Gautier und Etard[2]) fanden in gefaultem Fischfleisch zwei Basen: $C_9H_{13}N$ und $C_8H_{13}N$, welche die allgemeinen Eigenschaften der Ptomaïne zeigen. Basen von der Formel $C_{10}H_{15}N$, also Isomere des oben beschriebenen Ptomaïns, sind bereits mehrere bekannt, z. B. Diäthylanilin, Cymidin, Cumylamin, Coridin, Camphimid etc. Die Verfasser bemerken übrigens ausdrücklich, dass sie die Zusammensetzung ihres Ptomaïns noch nicht für endgültig festgestellt ansehen, und dass sie auf diesen Gegenstand zurückkommen werden.

---

[1]) Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876.

[2]) Compt. rend. **94,** 1601; Bull. soc. chim. **37,** 385.

IV. Physiologische Wirkung des Aetherextractes aus gefaultem Menschenhirn und des Ptomaïns aus Fibrin.

Die Wirkung des Aetherextractes aus gefaulter menschlicher Hirnmasse ähnelt derjenigen des Curare, doch ist sie viel weniger stark, und geht auch, selbst wenn sie sehr stark ist, viel schneller vorüber. Die Schläge eines Froschherzens werden verlangsamt, aber verstärkt; Nerven und Muskeln verlieren ihre Erregbarkeit, und das Thier befindet sich in einem Zustande völliger Muskelerschlaffung, ganz wie nach Curarevergiftung, doch ist die Pupille erweitert.

Auch das Ptomaïn der chloroformigen Auszüge von gefaultem Fibrin zeigt ganz ähnliche Wirkungen, welche immer dieselben waren, gleichgültig, aus welchem der auf einander folgenden Auszüge dasselbe abgeschieden war. Untersucht wurden in dieser Hinsicht sowohl die freie Base, als auch deren Verbindung mit Salzsäure; der Effect war immer der nämliche, nur dass das Salz viel schneller wirkte. Ein Frosch (R. esculenta) von 10,5 Grm. erhielt 0,012 Grm. freies Ptomaïn unter die Rückenhaut gespritzt; nach einer Stunde waren die Pupillen erweitert, die Augen weniger hervorspringend, die Bewegungen verlangsamt, die Nasenlöcher unbeweglich; nach weiteren vier Stunden vollständige Erschlaffung der Muskeln, das Thier lässt sich auf den Rücken legen, mechanische Reize veranlassen nur schwache Reflexbewegungen, welche nach abermals zwei Stunden völlig verschwunden sind. Bemerkenswerth ist der angenehme Geruch nach Orangenblüthen, welchen mit Ptomaïn vergiftete Frösche aushauchen. Ein Distelfink von 18 Grm., welcher ebenfalls 0,012 Grm. Ptomaïn subcutan erhalten hatte, erbrach nach 5 Min. mehrere Male, zeigte sich matt und weniger empfindlich, auch weniger beweglich, erholte sich aber nach zwei Stunden fast vollständig; eine weisse Ratte von 76 Grm. zeigte dagegen nach einer Dosis von 0,02 Grm. Ptomaïn gar keine bemerkenswerthen Symptome. Viel energischer wirkte das salzsaure Ptomaïn; ein Distelfink von 14 Grm., welcher 0,0558 Grm. des Salzes subcutan erhalten, lässt schon nach 2 Min. die Wirkung des Giftes erkennen, und verendet nach einer Stunde unter Krämpfen. Ein junger lebhafter Hund von 1930 Grm. zeigt dagegen nach Injection von 0,09 Grm. salzsaurem Ptomaïn gar keine bemerkenswerthe Erscheinungen. Das Resultat ist demnach in allen Fällen dasselbe: das Ptomaïn wirkt ganz ähnlich wie Curare, indem es die Erregbarkeit der Nerven und Muskeln herabsetzt, aber seine Wirkung ist viel schwächer, da es noch in Dosen vertragen wird, welche viel grösser sind, als die letale Dosis von Curare, Coniin, Nicotin etc.

(Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

So lange man nur die Kobaltbasen kannte, war es nicht sehr wahrscheinlich, dass sich Verbindungen desselben Typus bei den Platinmetallen wiederfinden würden, denn nur in ganz einzelnen Punkten finden wir Analogien zwischen Kobaltidsalzen und Verbindungen der Platinmetalle (salpetrigs. Kobaltoxydkali und die entsprechenden Salze von Iridium, Rhodium, Ruthenium; Kobaltidcyankalium und die entsprechenden Verbindungen von Iridium und Rhodium). Allerdings kannte man besonders eine Rhodiumbase, deren Chlorid dem Chloropurpureokobaltchlorid analog zusammengesetzt war, aber das Verhalten dieser Verbindung, wie es vorzüglich von Claus[1]) studirt worden ist, schien eben nicht einer Analogie mit dem genannten Kobaltsalz günstig zu sein. Nachdem sich aber gezeigt hatte, dass das Chrom Verbindungen bildet, welche bis auf die geringfügigsten Details den Kobaltbasen analog sind, schien es mir sehr wünschenswerth, das Studium jener Rhodiumbasen wieder aufzunehmen; denn zwischen Chrom und Rhodium finden wir Analogien, und zwar höchst auffällige, in Menge. So kennt man von Rhodium nur ein salzbildendes Oxyd, und dasselbe hat die Zusammensetzung Rh_2O_3 (man weiss, wie lange es dauerte, bevor die Chromoxydulverbindungen entdeckt wurden); das entsprechende Oxydhydrat löst sich in Kali und scheidet sich beim Kochen der Lösung wieder ab; Rhodium bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches Chlorid, Rh_2Cl_6, und ein isomeres, in Wasser und Säuren ganz unlösliches; ferner treten die Rhodiumsalze in zwei Modificationen auf, als gelbe und rothe, welche vielfach an die violetten und grünen Chromoxydsalze erinnern. In Anbetracht dieser und

[1]) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, S. 85.

mehrerer Analogien schien es mir sehr wahrscheinlich, dass auch die Ammoniakbasen des Rhodiums denen des Chroms entsprechen würden. In diesem Falle würde ein Uebergang geschaffen werden zwischen den hexavalenten Kobalt- und Chrombasen einerseits und den so lange Zeit und so vielfach untersuchten Platinbasen andererseits. Ausserdem war es wahrscheinlich, dass das Verhalten der Rhodiumbasen die Theorie der Kobalt- und Chrombasen von neuen Seiten beleuchten würden, indem sie sich voraussichtlich viel beständiger gegen Reagentien zeigen würden.

Die erste Aufgabe musste ein eingehenderes Studium des einzigen bisher bekannten Rhodiumchloridammoniaks sein. Diese Verbindung ist zuerst (i. J. 1813) von Vauquelin[1]), später von Berzelius[2]) beobachtet worden. Beide fassten sie als ein basisches Ammoniumrhodiumchlorid auf. Nach der Entdeckung der Platinbasen nahm Berzelius[3]) jedoch sogleich als wahrscheinlich an, dass sie ein Rhodiumchlorid-Ammoniak darstellte, eine Auffassung, welche bestätigt wurde, als Claus[4]) sie analysirte und, wie er meinte, die entsprechende Base und mehrere Salze derselben darstellte. Ich werde unten zeigen, dass diese Base und diese Salze nicht dem erwähnten Chlorid entsprechen, sondern sich aus anderen Rhodiumbasen ableiten, wogegen jenes Chlorid die auffallendsten Analogien mit Chloropurpureokobaltchlorid und dem entsprechenden Chromsalz zeigt, daher es mit Recht Chloropurpureorhodiumchlorid genannt werden muss.

I. Ueber die Chloropurpureorhodiumsalze.

Chloropurpureorhodiumchlorid,
$Cl_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . Cl_4$.

Nach Untersuchung mehrerer im Handel vorkommenden Rohmaterialien bin ich bei dem an Rhodium reichsten

---

[1]) Ann. de Chim. **88**, 193.

[2]) K. Vet. Akad. Handlingar **1828**, S. 41.

[3]) Lehrbuch, 5. Aufl., **3**, 956, 1845.

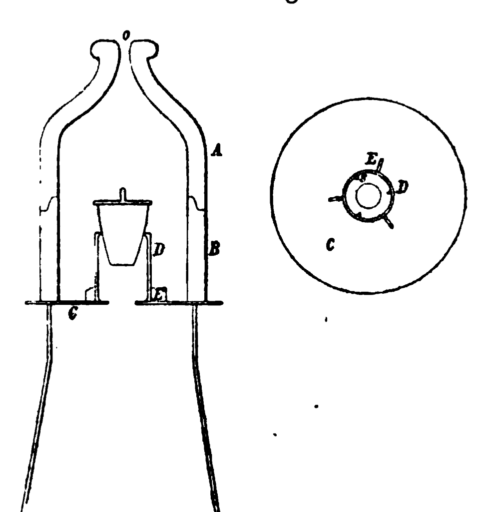
[4]) Beitr. S. 87.

stehen geblieben, nämlich „pure melted rhodium" von Johnson, Matthey u. Co. London. In dieser Gestalt wird das Metall indessen fast gar nicht durch schmelzendes Zink angegriffen. Selbst als ein Stück von 3—4 Grm. mit etwa 20 Grm. Zink bei einer Temperatur, wo das Zink lebhaft kochte, einige Zeit erhitzt wurde, hatte sich allerdings ein wenig Rhodiumzink gebildet, das beim Auflösen des Zinks in Salzsäure als schwarzgraues Krystallpulver zurückblieb, das Rhodiumstück war aber anscheinend unverändert geblieben und hatte in der That kaum 0,1 Grm. an Gewicht verloren. Die Fabrikanten haben mir daher das eben so reine Metall in einer zusammengesinterten Form geliefert, in welcher es allerdings einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war („fused"), ohne jedoch zu schmelzen, und in welcher es leicht zu grobem Pulver zerdrückt werden kann, welches beim Schmelzen mit Zink fast ganz vollständig in Rhodiumzink übergeht, ohne indessen bei Bildung der Legirung eine so heftige Deflagrationserscheinung zu geben, als pulveriges Rhodium.

Zur Darstellung von Rhodiumzink habe ich gewöhnlich 10 Grm. Rhodium auf einmal angewandt und dieselben mit 50 Grm. Zink (Zink I von Kahlbaum) in einem Porcellantiegel von Bayeux über einem einzelnen kräftigen Bunsen'schen Brenner geschmolzen. Zweckmässig wird hierzu ein kleiner Ofen[1]) verwendet (s. Figur auf folg. S.), dessen aus zwei Stücken *A* und *B* sich zusammensetzende Wölbung von Terracotta auf die eiserne, im Mittel durchlöcherte Platte *C* ruht. Der Tiegel wird von dem oben und unten mit drei hervorstehenden Spitzen *s* versehenen Terracottacylinder *D* getragen, dessen Lage durch die drei in *C* festgenieteten, senkrecht stehenden Eisenbleche *E* bestimmt wird. Wenn das Zink geschmolzen, wird Salmiak darauf gestreut, und wenn das Metall unter der gebildeten Chlorzinkschicht blank fliesst, wird das gröbliche Rhodiumpulver auf einmal eingeschüttet, einmal mit einem eisernen Stabe umgerührt, der Deckel aufgelegt, die

[1]) Von H. Struer, Kopenhagen, construirt und von ihm zu beziehen (die Figur auf folg. Seite ist in $^1/_7$ der natürlichen Grösse ausgeführt).

obere Hälfte der Ofenwölbung aufgesetzt, und jetzt der Tiegel etwa zwei Stunden erhitzt. Nach langsamem Erkalten (ein Tiegeldeckel wird bei *o* aufgelegt) löst sich der Zinkregulus sehr leicht vom Tiegel ab, und beim Behandeln mit roher Salzsäure wird unter stürmischer Wasserstoffentwickelung alles freie Zink des Regulus aufgelöst, während das Rhodiumzink als matt schwarzgraues Pulver zurückbleibt, welches sich unter dem Mikroskop als aus Aggregaten von schwarzen Krystallnadeln bestehend zeigt. Das Rhodiumzink setzt sich sehr leicht zu Boden, wird durch Decantiren gewaschen und dann in conc. Salpetersalzsäure gelöst. Letztere wirkt schon in der Kälte heftig auf die Legirung ein, und es ist zweckmässig, das Gemisch einige Zeit in der Kälte stehen zu lassen; denn erwärmt man sogleich, so ist die Einwirkung sehr stürmisch.[1]) Jedenfalls ist ein sehr geräumiges Gefäss anzuwenden. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wird das Ganze in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der dunkelrothbraune amorphe Rückstand löst sich sehr leicht in Wasser bis auf einen geringen, nach Waschen mit verdünnter Salzsäure und Glühen an der Luft, dann in Wasserstoff und schliesslich in Kohlen-



[1]) Bei schwachem Erwärmen der trocknen Legirung explodirt sie ohne Entwicklung von Gasen, was Bunsen (Ann. Chem. Pharm. **146**, 277) und später Debray (Compt. rend. **90**, 1195) beobachteten, was aber schon von Collet-Descotils (Mém. de la soc. d'Arcueil **1**, 370), allerdings bei einer Legirung von Rohplatin und Zink, bemerkt wurde, und wird dabei in Königswasser unlöslich.

säure[1]) durchschnittlich 0,3—0,4 Grm. betragenden Rest (I) (über dessen weitere Behandlung siehe unten S. 439). Zu der nur in ganz dünner Schicht durchsichtigen, etwa 100 Ccm. betragenden Lösung von Rhodiumchlorid und Chlorzink werden etwa 50 Ccm. gesättigter Salmiaklösung gefügt, welche etwas schwarzen Iridiumsalmiak abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt und mit verdünnter Salmiaklösung (1 Vol. gesättigter Lösung + 2 Vol. Wasser) gewaschen. Das metallische Iridium, welches so aus 10 Grm. Handelsrhodium gewonnen wird, betrug in mehreren Versuchen 0,4 bis 0,5 Grm.

Das Filtrat vom Iridiumsalmiak wird jetzt reichlich mit Ammoniak versetzt, welches einen röthlichgelben Niederschlag (wahrscheinlich von Rhodiumzinkoxydhydrat) erzeugt, der beim Stehen unter der Flüssigkeit und noch schneller beim Erwärmen gelb wird (Rhodiumoxydhydrat). Beim Eindampfen löst sich der Niederschlag allmählich, und gleichzeitig scheidet sich Chloropurpureorhodiumchlorid in reichlicher Menge ab als gelbe Krystalle. Das Ganze wird auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft. Dann werden etwa 200 Ccm. halbverdünnter Salzsäure zugesetzt, und das Gemisch etwa eine Stunde in einem Wasserbade erhitzt. Hierbei löst sich nur verhältnissmässig sehr wenig Chloropurpureochlorid, wohl aber verschiedene Verunreinigungen, welche die obenstehende Flüssigkeit braungelb färben.[2]) Letztere wird noch heiss von dem schweren gelben Salz abgegossen, dasselbe auf das Filter mit halbverdünnter Salzsäure gebracht und damit gewaschen, bis die

[1]) Die Wasserbildung, welche in Wasserstoff erhitztes Rhodium in Berührung mit Luft verursacht, beobachtete schon Berzelius (K. Vet. Akad. Handlingar 1828, 29—30). Wilm (Ber. Berl, chem. Ges. **1881,** S. 632) fand den Grund dazu in der starken Absorptionsfähigkeit gegen Wasserstoff, welche Rhodium schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigt. Wegen dieser Wasserbildung habe ich wie Wilm (a. a. O. S. 631) immer und besonders bei den Analysen nach der Reduction den Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und dann das Metall in Kohlensäure erkalten lassen.

[2]) Dieselbe scheidet beim Erkalten ein hell braungelbes Salz ab, das zugleich mit der Flüssigkeit aufgearbeitet wird [S. 438 (1)].

Waschflüssigkeit nicht mehr gelb, sondern farblos durchfliesst. Das Salz ist jetzt noch nicht rein, sondern mit einem braunen Körper gemischt. Daher wird es einmal mit kaltem Wasser gewaschen, um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, und dann auf dem Filter in siedendem Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem grossen Ueberschuss von kalter drittelverdünnter Salzsäure (2 Vol. conc. Säure + 1 Vol. Wasser) einfiltrirt, wo sich das Salz sofort wieder vollständig und fast chemisch rein als schön hellstrohgelbes Krystallpulver abscheidet, während eine amorphe braune Verunreinigung (II) auf dem Filter zurückbleibt und eine andere in der Salzsäure mit gelber Farbe gelöst bleibt. Das Salz wird zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 100° getrocknet. In mehreren Versuchen habe ich so aus 10 Grm. des genannten Handelsrhodium 19,6 bis 20,8 Grm. Chloropurpureochlorid erhalten, welches 35,10 bis 35,15 Proc. Metall enthielt (Rechn. 34,97)[1]), und welches für die meisten Verwendungen hinlänglich rein ist. Es soll im Folgenden „gereinigtes Chlorochlorid" genannt werden.

Aber aus den verschiedenen Lösungen und Rückständen lässt sich noch eine ansehnliche Menge Chlorochlorid gewinnen.

1. Die braungelbe Mutterlauge (S. 437) wird zugleich mit den gelben Waschflüssigkeiten, zuletzt auf dem Wasserbade, zur Trockne gebracht, wo ein röthlichgelber Rückstand bleibt, der hauptsächlich Salmiak und Chlorzink, aber zugleich Rhodium in erheblicher Menge enthält. Er wird mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, wodurch eine braungelbe Lösung und ein rothbrauner Rückstand (III) von ähnlichem Aussehen wie (II) erhalten werden. Die ammoniakalische Lösung setzt beim Eindampfen eine ganz ansehnliche Menge Chlorochlorid ab, welches abfiltrirt, ein Mal mit kaltem Wasser gewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst wird, indem die Lösung in drittelverdünnte Salzsäure einfiltrirt wird. Hier-

---

[1]) Aus Gründen, die später auseinandergesetzt werden sollen, setze ich Rh = 103 (O = 16).

bei scheidet sich das Chlorochlorid aus und wird wie oben behandelt, während gewöhnlich etwas Zinkoxydhydrat auf dem Filter zurückbleibt. Das so erhaltene Chlorochlorid betrug in mehreren Versuchen 4,0 bis 5,2 Grm. für je 10 Grm. ursprünglich angewandtes Rhodium.

2. Die ammoniakalische Mutterlauge von dem unter 1. gewonnenen Chlorochlorid ist noch braungelb. Beim Zusatz von Salzsäure (Waschflüssigkeit von 1.) und Einlegen von Zink scheiden sich sehr bald schwarze Platinmetalle ab, welche, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, zusammen mit den Rückständen (II) und (III) geglüht werden. Der Glührückstand wird mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, welche Blei (vom Zink herrührend) auszieht, dann wieder, zuletzt in Wasserstoff, geglüht. Dieser Rest, aus sehr unreinem Rhodium bestehend, hat bei verschiedenen Versuchen 0,6 bis 0,8 Grm. für je 10 Grm. ursprüngliches Rhodium betragen. Er wird zugleich mit (I) (S. 437) mit 10 Grm. Zink, wie S. 436, geschmolzen. Dem Zinkregulus wird mit Salzsäure das freie Zink entzogen, und das ungelöst bleibende, ganz wie gewöhnlich aussehende Rhodiumzink in Salpetersalzsäure gelöst, wobei nur ein ganz unerheblicher Rückstand bleibt. Die Lösung zur Trockne gebracht, und der Rückstand in 20 Ccm. Wasser gelöst und mit 10 Ccm. gesättigter Salmiaklösung versetzt, scheidet selbst nach ein- bis zweistündigem Stehen, keine wahrnehmbare Menge Iridiumsalmiak ab. Zur Lösung wird jetzt Ammoniak gesetzt, wodurch sich nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade der grössere Theil löst unter Abscheidung eines braunen voluminösen Niederschlags. Derselbe wird, während die Flüssigkeit noch stark ammoniakalisch ist (sie enthält das Rhodium als Roseochlorid; vergl. S. 454), abfiltrirt.[1] Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft, wo sich Chloropurpureochlorid abscheidet, das ganz wie oben (S. 437) mit Salzsäure erhitzt wird u. s. w. Hier wurden in verschiedenen Versuchen 1,0 bis 1,5 Grm. Chlorochlorid erhalten ganz von derselben

[1]) Er löst sich in Salzsäure mit olivenbrauner Farbe und enthält Eisenoxydhydrat, daneben aber auch Platinmetall.



Beschaffenheit wie die Hauptportion (es enthielt 35,05 Proc. Metall).[1])

Im Durchschnitt von mehreren Versuchen habe ich aus 10 Grm. Rhodium von Johnson, Matthey u. Co. erhalten:

26 Grm. Chloropurpureochlorid	=	90,9 Proc.	Rhodium.
Iridiumsalmiak	=	4,5 „	Iridium.
Unreinigkeiten, Sp. v. Rhodium, Verlust		4,6 „	
		100,0	

Das so gewonnene Chlorochlorid ist noch nicht ganz rein. Man krystallisirt es daher aus heissem verdünntem Ammoniak um. Gewöhnlich genügt es, das Salz in verdünntem Ammoniak zu lösen und auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen. Werden nun die Krystalle oder der Abdampfrückstand in siedendem Wasser gelöst und die Lösung in drittelverdünnte Salzsäure einfiltrirt, so scheidet sich das Salz in reinem Zustande ab als ein ganz hell schwefelgelblich weisses Krystallpulver, welches gar keinen Stich in's Bräunliche oder Chamois, sondern eher einen äusserst schwachen in's Grünliche zeigt. Es ist nun so rein, dass, wenn es aus heissem (schwach salzsauren) Wasser umkrystallisirt und die Mutterlauge beim Erhitzen mit Salzsäure gefällt wird, die Krystalle und der Niederschlag genau denselben Rhodiumgehalt zeigen.

Auch aus sehr unreinem Rhodium lässt sich auf obige Weise reines Rhodiumchloridammoniak gewinnen. Von der Bearbeitung verschiedener Proben sehr schlechten Handelsrhodiums hatten sich einige Rückstände angesammelt, die neben Rhodium erhebliche Mengen Iridium, Platin, Palladium, geringe Mengen Ruthenium und wahrscheinlich auch Osmium enthielten. Nach Reduction in Wasserstoff, Schmelzen mit Zink und Behandeln nach S. 436—438 (die Aufarbeitung von Mutterlaugen und Rückständen auf Rhodiumsalz lohnte sich gar nicht) habe ich aus 5 Grm. der Rückstände

[1]) Die braungelben Mutterlaugen enthalten noch durch Zink abscheidbare Platinmetalle, darunter noch Rhodium, letzteres jedoch in so geringer Menge, dass sich die Aufarbeitung erst nach Sammeln einer grösseren Menge solcher Rückstände lohnt.

4,5 Grm. Chloropurpureorhodiumchlorid erhalten, das nach seinem ganzen Aussehen und Verhalten rein war, und welches 35,15 Proc. Rhodium enthielt, somit ganz dem gereinigten Chlorochlorid entsprach.

Die schönsten Krystalle werden aus schwach salzsaurer oder aus ammoniakalischer Lösung erhalten. Aus reinem Wasser sind sie gewöhnlich etwas matt, nicht gut ausgebildet und vielfach verwachsen. Ueber die Krystallform verdanke ich meinem Freunde, Dr. H. Topsöe, folgende Mittheilung:

„Rhombisch. $a:b:c = 0{,}9895:1:1{,}5522$.
Beobachtete Formen: (101).(011).

Das Salz krystallisirt in kleinen, gelblichen, diamantglänzenden Combinationen von den zwei im Gleichgewicht ausgebildeten Domen. Die Flächen sind gewöhnlich krumm und uneben, selbst bei den kleinsten messbaren Krystallen. Die Messungen schwanken daher etwas, jedoch nicht so stark wie beim entsprechenden Kobaltsalze (s. unten). Die Krystalle haben einen octaëdrischen Habitus, und die Winkelverhältnisse sind denjenigen eines tetragonalen Octaëders sehr ähnlich.

	Anzahl der gemessenen			
	Kanten.	Krystalle.	Mittel.	Berechnung.
* $011:0\bar{1}1$	5	5	114° 25′	—
$011:01\bar{1}$	4	3	65° 39′	65° 35′
* $101:\bar{1}01$	5	5	114° 58′	—
$101:10\bar{1}$	6	5	64° 59,5′	65° 2′
$011:101$	17	5	73° 1,5′	73° 4,5′
$011:10\bar{1}$	18	5	106° 54′	106° 55,5′

Die Krystalle sind parallel den Flächen eines der Domen ausgezeichnet spaltbar.

Keferstein[1]) hat früher das Salz gemessen, aber eine weit grössere Differenz gefunden, nämlich

$011:0\bar{1}1 = 115°\,9'$. $101:\bar{1}01 = 118°\,30'$.

Das Salz ist vollständig isomorph mit dem

Chloropurpureokobaltchlorid.[2])

Rhombisch. $a:b:c = 0{,}9825:1:1{,}5347$.
Beobachtete Formen: (101).(011).

Das Salz krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, carmoisinrothen octaëdrischen Combinationen von den zwei im Gleichgewicht ausgebil-

[1]) Pogg. Ann. 99, 275.

[2]) Und sichtlich auch isomorph mit dem Chloropurpureochromchlorid. Das letztere war es wegen Kleinheit der Krystalle nicht möglich zu messen.

deten Domen. Die Flächen sind diamantglänzend, aber in der Regel krumm und uneben, so dass die Winkelwerthe der gleichnamigen Kanten selbst an einem und demselben Krystall ziemlich stark schwanken.

Die Winkelwerthe nähern sich sehr den Verhältnissen eines tetragonalen Octaëders, und das Salz ist auch früher von Dana[1]) als tetragonal angenommen; den rhombischen Charakter glaube ich jedoch durch Messungen an mehreren Krystallen unzweideutig festgestellt zu haben.

		Anzahl der gemessenen			
		Kanten.	Krystalle.	Mittel.	Berechnet.
* {	$011:01\bar{1}$	6	5	113° 47′	113° 49,5′
	011 : 011	5	3	66° 8′	66° 10,5′
* {	$101:\bar{1}01$	5	5	114° 48′	114° 45′
	$101:10\bar{1}$	4	4	65° 18,5′	65° 15′
{	011 : 101	14	5	72° 53′	72° 53′
	$011:10\bar{1}$	17	5	107° 21′	107° 7′

Die Krystalle haben eine ausgezeichnete Spaltungsrichtung parallel den Flächen des einen Domas: wegen der Kleinheit der Krystalle war es jedoch unmöglich, zu entscheiden welches."

Das Chloropurpureorhodiumchlorid zeigte bei 18,4° 2,072, in einem anderen Versuche bei 18° 2,079 spec. Gew. (das des Wassers bei 4° = 1). Bei 18° hat es somit das Molecularvol. = 283,8, während die entsprechenden Kobalt- und Chromsalze ein Molecularvolum von resp. 277,7 und 289,2 zeigen. Von Wasser von 14° bedarf es 179 Thle. zur Lösung, von heissem weit weniger. Auch die constante Löslichkeit liefert einen Beweis für die Reinheit des Salzes. Eine grössere Menge des nach S. 440 gereinigten Salzes wurde auf einem Filter mit heissem Wasser behandelt. Es wurden vier Filtrate gesammelt, welche bei 24stündigem Stehen sämmtlich reichlich Krystalle abgeschieden hatten und sämmtlich eine Temperatur von 13,8° bis 13,9° zeigten.

53,651 Grm. des ersten Filtrats enthielten 0,2994 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz: 178,4 Thln. Wasser.

54,812 Grm. des zweiten Filtrats enthielten 0,2987 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz: 181,1 Thln. Wasser.

47,720 Grm. des dritten Filtrats enthielten 0,2656 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz: 179,9 Thln. Wasser.

57,872 Grm. des vierten Filtrats enthielten 0,3241 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz: 177,6 Thln. Wasser.

Im Mittel: 179,25 Thle. Wasser.

---

[1]) Silliman's Amer. Journ. of Sciences and Arts [2] 23, 261.

Wäre das Salz nicht homogen gewesen, so müsste das erste Filtrat die am leichtesten, das letzte die am schwersten löslichen Bestandtheile enthalten haben. So etwas zeigte sich aber gar nicht. Die Abweichungen von der Mittelzahl betragen höchstens 1 Proc. und gründen sich offenbar auf Beobachtungsfehler. In Weingeist ist das Salz unlöslich, in kalter halbverdünnter Salzsäure ebenfalls, in heisser löst es sich wenig und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab.

Das Salz ist in der Hitze sehr beständig. Das krystallisirte kann tagelang auf 100° erhitzt werden ohne Gewichtsverlust, das gefällte verliert dabei nur Spuren hygroskopischen Wassers. Ja selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° erleidet es keine merkbare Veränderung; erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° fängt es an ein wenig dunkler zu werden, verliert aber auch so in zwei Stunden nur etwa 0,3 Proc. an Gewicht. Beim Erhitzen über der Lampe decrepitirt das krystallisirte Salz gewaltsam, das gefällte dagegen nicht. Beim Einwickeln des krystallisirten, gewogenen Salzes in Filtrirpapier kann jedoch aller Verlust vermieden werden.

Beim Glühen in trocknem Chlor wird das Salz zu Rhodiumchlorid, Rh_2Cl_6.

0,3128 Grm. wogen nach Erhitzen über einem Bunsen'schen Brenner in einer Glasröhre, wodurch ein trockner Chlorstrom geleitet wurde, 0,1981 Grm., waren aber dann deutlich genug nicht homogen, indem sie braun und nur auf den am stärksten erhitzten Stellen roth erschienen. Die Röhre wurde dann mit einem Platindraht umwickelt, in eine Verbrennungsröhre geschoben und letztere in Glaser's Ofen zu voller Rothgluth erhitzt, indem ein reiner und trockner Chlorstrom hindurchstrich, und das Chlor nach dem Erkalten durch trockne Kohlensäure verdrängt wurde. Die Substanz war nun gleichförmig bräunlichroth und wog 0,2209 Grm. = 70,62 Proc. (Rechn. 71,1). Hieraus geht hervor, dass Rhodiumchlorid bei Glühhitze nicht merkbar flüchtig ist.

Beim Glühen im trocknen Chlorwasserstoff hinterlässt das Salz metallisches Rhodium.

0,3895 Grm. gaben, indem der Versuch wesentlich wie der vorige geleitet wurde, 0,1367 Grm. Rhodium, welche, in Wasserstoff geglüht und in Kohlensäure erkaltet, nichts an Gewicht verloren, d. h. 35,09 Proc. (Rechn. 34,97).

Beim Glühen in trockner Kohlensäure, welche in der Verbrennungsröhre selbst aus Magnesit entwickelt wurde, zersetzt sich die Verbindung folgendermaassen:

$$Cl_2 . [Rh_2, 10NH_3] Cl_4 = 2Rh + 6NH_4Cl + 2NH_3 + 2N,$$

aber, wahrscheinlich besonders durch die Gegenwart des Rhodiums, zersetzt sich ein Theil des Ammoniaks gleichzeitig in Stickstoff und Wasserstoff.

0,6777 Grm. lieferten 53 Ccm. Gas, feucht gemessen bei 752,8 Mm. und 18,5°; es zeigte sich aber bei eudiometrischer Analyse, dass 32,7 Volumproc. des entwickelten Gases aus Wasserstoff bestanden. Da letzterer nur von der Zersetzung des Ammoniaks herrühren kann, müssen im Ganzen (1 + $^1/_3$) 32,7 Volumproc. von der entwickelten Gasmenge abgezogen werden, um den Stickstoff zu erhalten, der sich als solcher gebildet hat. Hieraus ergeben sich 5,02 Proc. (Rechn. für 2N = 4,75 Proc.).

Beim schwachen Glühen in trocknem Wasserstoff zersetzt sich das Salz nach der Gleichung:

$$Cl_2 . [Rh_2, 10NH_3] Cl_4 + 6H = 2Rh + 6NH_4Cl + 4NH_3.$$

0,4026 Grm. wurden bei möglichst schwacher Hitze durch reinen und trocknen Wasserstoff reducirt und das entwickelte Ammoniak auf zweckmässige Weise im Wasser aufgenommen. Das vorgelegte Wasser verbrauchte zur Neutralisation 2,70 Ccm. normaler Schwefelsäure und enthielt 0,0459 Grm. oder 11,4 Proc. Ammoniak (Rechn. 11,54). Das rückständige Rhodium, in Kohlensäure erkaltet, wog 0,1408 Grm. = 34,97 Proc. (Rechn. 34,97 Proc.).

Dies stimmt vollständig mit den Beobachtungen von Claus.[1] Dagegen heisst es bei Wilm[2]: „Beim Glühen in Wasserstoff bilden sich als einzige Produkte Salmiak, Stickstoff und Metall; das während der Analyse vorgelegte Wasser in dem Kolben reagirte nach Beendigung völlig neutral.“ Dies ist selbstverständlich unmöglich bei der Zusammensetzung des Salzes. Allerdings zersetzt sich aber bei stärkerer Hitze, wahrscheinlich besonders durch die Gegenwart von Rhodium, das Ammoniak theilweise in Stick- und Wasserstoff. So gaben:

0,3890 Grm., stärker in Wasserstoff erhitzt, jedoch nur über einem nicht voll brennenden Bunsen'schen Brenner, blos so viel Ammoniak,

---

[1]) Beitr. S. 86.

[2]) Zur Chemie der Platinmetalle, St. Petersburg 1882, S. 72.

als 2,30 Ccm. normaler Schwefelsäure entsprachen, d. h. 0,0391 Grm. oder 10,05 Proc.

0,5007 Grm. wurden in einer ausgezogenen Verbrennungsröhre in Glaser's Ofen schwach im Wasserstoffstrome erhitzt, das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, der Salmiak aus der Röhre ausgewaschen und die gesammte Flüssigkeit bis zu neutraler Reaction eingedampft. Der rückständige Salmiak verbrauchte 78,2 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung, d. h. enthielt 26,55 Proc. NH_3 (Rechn. für $10 NH_3$ = 28,86 Proc.). Hier ist somit $^1/_5$ des als solches entwickelten Ammoniaks gespaltet worden. Noch wurden 0,1751 Grm. = 34,97 Proc. Rhodium erhalten.

Durch Reductionsmittel wird das Salz leicht zersetzt. Schon beim Kochen mit Zink und Wasser tritt allerdings langsam Zersetzung ein, auf Zusatz von Säure dagegen sehr schnell unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von schwarzem Rhodium, häufig als Spiegel auf der Gefässwand. Wird das Salz mit conc. Natron und Zink erhitzt, so zersetzt es sich vollständig: alles Rhodium scheidet sich als solches ab, alles Chlor bleibt in der Flüssigkeit als Chlornatrium, und aller Stickstoff entwickelt sich als Ammoniak. Wird dieses z. B. in Salzsäure aufgefangen, so lässt sich der Ammoniakgehalt des Salzes leicht und sicher bestimmen.

0,3950 Grm. Salz lieferten so eine Salmiakmenge, die 66,3 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silbersalpeterlösung verbrauchte, sie enthielten also 28,58 Proc. NH_3.

0,4143 Grm. verbrauchten auf dieselbe Weise 70,4 Ccm., enthielten 28,89 Proc. NH_3 (Rechn. = 28,86 Proc.).

Auch Natriumamalgam zersetzt das Salz sofort unter gewaltsamer Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Rhodium. Die Flüssigkeit riecht sogleich nach Ammoniak.

Dagegen ist das Salz gegen saure Oxydationsmittel ungemein beständig. Nicht nur lässt es sich unverändert mit gesättigtem Chlor- oder Bromwasser kochen, bis alles Chlor oder Brom verdunstet ist, sondern ich habe 1 bis 2 Grm. des Salzes mit 100 Ccm. concentrirtem Königswasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis aller Geruch von Stickstoffoxychloriden verschwunden, und aus der Flüssigkeit möglich noch vorhandene Spuren von Salpetersäure beim Erhitzen mit Salzsäure entfernt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit war dieselbe fast völlig farblos, und das nach Verdünnen mit etwas

Wasser abfiltrirte Salz wog bis auf 1—2 Mgrm. genau dasselbe wie früher. Etwa 3 Grm. Salz, mit halbverdünnter Salzsäure erwärmt und allmählich mit gehöriger Vorsicht, um Verluste zu vermeiden, mit 8 Grm. Kaliumchlorat versetzt (entsprechend 14 Grm. Chlor), wurden gleichfalls bis auf ein paar Mgrm. unverändert wiedererhalten. Heisse Salzsäure und Kaliumpermanganat ist ebenfalls ohne zersetzende Wirkung. Füge ich noch hinzu, dass das Salz, wie unten genauer erörtert werden soll, in conc. Schwefelsäure und in kochendem Natron gelöst und aus beiden Lösungen unverändert abgeschieden werden kann, so wird man zugeben, dass es wenige Körper giebt, welche solche Garantie für Reinheit darbieten.

Alkalischen Oxydationsmitteln widersteht das Salz weit weniger gut. Löst man es in siedendem Natron und versetzt die erkaltete Lösung mit starkem Chlornatron, so scheint allerdings in der Kälte und sogleich keine Zersetzung stattzuhaben, aber beim Erwärmen entwickelt sich Stickstoff, und es entsteht eine olivengrüne Lösung, zweifellos von einem höheren Rhodiumoxyd (RhO_2), die beim Stehen allmählich einen schwarzgrünen, ziemlich voluminösen Niederschlag absetzt.

Gegen die für Verbindungen dieser Art üblichen Fällungsmittel zeigt das Salz die überraschendste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen. Die kalt gesättigte Lösung giebt mit:

halbverdünnter Salzsäure das unveränderte Salz; bei 2 Vol. der Säure ist die Fällung eine fast ganz vollständige;

verdünnter Bromwasserstoffsäure ein fast weisses Krystallpulver des Chlorobromids; unter dem Mikroskop sind die Formen denen des Chloropurpureochrombromids[1]) ganz ähnlich;

Jodkalium beim Stehen hellgelbe, diamantglänzende Octaëder des Chlorojodids;

verdünnter Salpetersäure einen fast weissen, kry-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 128.

stallinischen Niederschlag des Chloronitrats; die Fällung ist jedoch bei Anwendung verdünnter Säure keineswegs so vollständig, wie mit Salzsäure;

Natrium- oder Wasserstoffplatinchlorid eine vollständige Fällung von chamoisgelben Krystallaggregaten, unter dem Mikroskop denen ganz ähnlich, in welchen sich das entsprechende Chromsalz aus neutralen oder schwach sauren Lösungen abscheidet[1]);

Fluorsiliciumwasserstoffsäure im Ueberschuss sofort und fast vollständig einen glänzenden, fast weissen Niederschlag von Krystallblättern, deren Form unter dem Mikroskop nicht von den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen[2]) zu unterscheiden ist, indem sie fast ausschliesslich aus rein rhomboïdalen Tafeln bestehen (vergl. S. 456).

Natriumquecksilberchlorid giebt einen fast schneeweissen, äusserst schwach gelblichen Niederschlag von langen dünnen Nadeln in so reichlicher Menge, dass das Ganze erstarrt. Das Salz wird schon in der Kälte von Salzsäure zersetzt unter Abscheidung von Chloropurpureochlorid, während alles Quecksilber in Lösung geht.

Kaliumquecksilberjodid (d. h. $^1/_4$ normales Jodkalium beim Kochen mit Quecksilberjodid gesättigt, dann abgekühlt, mit 2 Vol. Wasser verdünnt und von abgeschiedenem Quecksilberjodid filtrirt) erzeugt eine schwefelgelbe Fällung von langen, dünnen Nadeln, unter welchen jedoch unter dem Mikroskop einzelne Blätter der folgenden Verbindung erscheinen. Wird aber die Chlorochloridlösung zuerst mit reichlichem Jodkalium und dann mit Kaliumquecksilberjodid versetzt, so wird ein fast ganz farbloser Niederschlag von prachtvoll diamantglänzenden, rhombischen Tafeln (von 83° und 96,5°) erhalten, die jedoch wie die entsprechende Chromverbindung[3]) häufig höchst unregelmässig ausgebildet sind.

Natriumrhodiumchlorid giebt einen voluminösen, kaum krystallinischen, rosen- bis carmoisinrothen Nieder-

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 129.
[2]) Das. [2] **18**, 230; **20**, 130.
[3]) Das. [2] **20**, 134.

schlag (Chloropurpureochromchlorid wird ganz ähnlich gefällt).

Unterschwefelsaures Natron fällt sehr bald, besonders beim Schütteln, einen ausgezeichnet glänzenden, fast farblosen Niederschlag von 2—3 Mm. langen Nadeln, welche unter dem Mikroskop häufig ähnlich schief abgeschnitten erscheinen, wie Chloropurpureochromdithionat.[1])

Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, mit grossem Ueberschuss von Schwefel fällt nicht; wird aber Weingeist zugesetzt, so scheidet sich bald ein gelber, voluminös-krystallinischer Niederschlag ab, welcher beim Stehen unter der Flüssigkeit in verschlossenen, ganz damit gefüllten Gefässen bald in orangerothe, glänzende Krystalle verwandelt wird, die unter dem Mikroskop als grosse, rhomboëderähnliche kurze mono- oder triklinische Säulen erscheinen.

Chromsaures Kali fällt sofort einen schwefelgelben Niederschlag von sehr kleinen, gewöhnlich nicht scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln.[2])

Dichromsaures Kali erzeugt fast sogleich, besonders beim Schütteln, einen reichlichen Niederschlag von orangegelben, langen Nadeln.

Oxalsaures Ammon fällt nicht sofort, bei 24stündigem Stehen aber sicherlich fast vollständig einen weissen Niederschlag von langen, gerade abgeschnittenen Nadeln.[3])

Pikrinsäure giebt auch in der verdünnten Lösung einen reichlichen Niederschlag von gelben, seideglänzenden Nadeln.

Folgende Reagentien sind, beim Schütteln oder Stehen, ohne fällende Wirkung: schwefelsaures Ammon, gewöhnlich phosphorsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron, Ferro- und Ferridcyankalium, Schwefelwasserstoff, Wasserstoffgoldchlorid. Mit dem letzten entstehen jedoch nach mehrtägigem Stehen sehr grosse Krystalle eines Doppelsalzes.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 138.
[2]) Das. [2] **20**, 143.
[3]) Das. [2] **20**, 144.

In diesem ganzen Verhalten gegen Reagentien zeigt somit das Rhodiumsalz die unverkennbarste Aehnlichkeit mit dem Chloropurpureokobalt- und -Chromchlorid. Ganz entscheidend für seinen Charakter von Chloropurpureosalz ist aber sein Verhalten gegen Silbersalze und gegen Silberoxyd und Wasser.

In der Kälte oder bei gelindem Erwärmen scheidet Silbernitrat nur vier von den sechs Chloratomen des Salzes ab.

0,4074 Grm. Chlorochlorid wurden in viel mehr kaltem Wasser als nöthig gelöst, und zu der Lösung reichlich 6 At. Silbersalpeter gefügt. Der Niederschlag setzt sich trotz langem und starkem Umrühren sehr schwierig ab. Daher wurde das Ganze unter starkem Umrühren auf 60°—70° erhitzt, wodurch der Niederschlag sich wie gewöhnlich absetzt. Erhalten wurden 0,3948 Grm. AgCl = 23,99 Proc. Chlor (Rechn. für 4 At. = 24,11 Proc.). Aus dem Filtrat vom Chlorsilber lässt sich alles Rhodium als Chloropurpureochlorid gewinnen beim Abscheiden des Silbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats mit Salzsäure.

Ueber das Verhalten des Salzes gegen Silberoxyd und Wasser liegen Beobachtungen von Claus[1]) vor, nach welchen es aber in dieser wesentlichen Beziehung so entschieden von den Chloropurpureochloriden des Kobalts und Chroms abweicht, dass an eine Analogie kaum zu denken wäre. Nach Claus gehe die Zersetzung in der Kälte sehr langsam vor sich, man müsse das feinzerriebene Salz mit Silberoxyd und Wasser 8 Tage bei etwas erhöhter Temperatur digeriren, erhalte allerdings so eine gelbe alkalische Flüssigkeit, aber die Ausbeute sei so gering, dass man wenigstens 20 Grm. des Chlorids zu diesem Versuche verwenden müsse, weil dasselbe mit dem gebildeten Chlorsilber eine schwerlösliche Verbindung bilde, in welcher das meiste Material zurückbleibt. Auch liefere die so erhaltene alkalische Lösung chlorfreie Salze, deren Claus mehrere als dem Chlorid entsprechend beschreibt. In allem Diesen hat sich nun Claus entschieden getäuscht. Die Sachlage ist eine völlig verschiedene, und das Chlorid zeigt sich gegen Silberoxyd und Wasser noch ausgeprägter als ein Chloropurpureosalz, als die entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen.

[1]) Beitr. S. 87.

Reibt man das Salz mit überschüssigem, frisch gefälltem und gewaschenem Silberoxyd und nicht sonderlich mehr Wasser, als dasselbe nach dem Absitzen einschliesst, etwa 4 Minuten zusammen, so enthält das hellgelbe, stark alkalische Filtrat nur Chloropurpureorhodiumhydrat (mit Spuren von Roseorhodiumhydrat; vergl. unten), indem nur 4 At. Chlor als Chlorsilber abgeschieden werden. Die Flüssigkeit liefert beim Neutralisiren mit Säuren Chloropurpureosalze von allen oben erwähnten Reactionen, und sie enthält nicht Chloropurpureochlorid in namhafter Menge, denn nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure bringt Silbersalpeter nur ein eben wahrnehmbares Opalisiren hervor. Versetzt man die Lösung mit seinem Volumen eiskalter Salzsäure, so erhält man etwa 95 Proc. der berechneten Menge an Chloropurpureochlorid. Das Chloropurpureorhodiumhydrat ist eine Base, die in Stärke dem Kali- oder Natronhydrat gleichkommt. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an, treibt schon in der Kälte Ammoniak aus den Ammoniaksalzen, fällt aus den entsprechenden Metallsalzen Magnesiahydrat, Thonerdehydrat (löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels), Kupferoxydhydrat (unlöslich im Ueberschuss), Silberoxyd (unlöslich im Ueberschuss, vollständig löslich in verdünnter Salpetersäure, somit vollständig frei von Chlorsilber). Bei langem Stehen geht es allmählich in ein Gemisch von Roseorhodiumchlorid und Roseorhodiumhydrat über. Dieselbe Umwandlung erleidet es augenblicklich oder doch sehr bald durch Kochen oder Erhitzen in dem siedenden Wasserbade, wobei sich keine Spur von Ammoniak entwickelt. Denn die erkaltete Lösung wird 1) jetzt nicht mehr durch halbverdünnte Salzsäure gefällt, sondern giebt 2) mit verdünnter Salpetersäure schwach übersättigt, mit Silbersalpeter einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, (2 At. Chlor des ursprünglichen Salzes enthaltend); 3) nach schwacher Uebersättigung mit Salzsäure mit Ferridcyankalium sofort und reichlich einen rothbraunen krystallinischen Niederschlag von Roseorhodiumferridcyanid, welches in Form und Farbe von dem Roseochromferridcyanid[1])

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 122; **23**, 49.

nicht zu unterscheiden ist; 4) nach Neutralisation mit Salzsäure mit pyrophosphorsaurem Natron einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron löst, aber sich fast sogleich wieder abscheidet als schneeweisser, seideglänzender Niederschlag von sechsseitigen Tafeln, und welcher somit unzweifelhaft Natrium-Roseorhodiumpyrophosphat[1]) darstellt; 5) nach Neutralisation mit Salzsäure mit Wasserstoffplatinchlorid keinen, dann aber mit Magnesiumsulfat versetzt, einen reichlichen gelben, seideglänzenden Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend, somit unzweifelhaft Roseorhodiumsulfatplatinchlorid[2]); 6) wird die erhitzt gewesene alkalische Lösung mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, so bilden sich 2 At. Chlorsilber, und das Filtrat enthält jetzt Roseorhodiumhydrat, aus welchem sich mit Leichtigkeit allerlei Roseorhodiumsalze darstellen lassen, deren Beschreibung später folgen soll, die aber in allen Stücken den Roseokobalt- und Roseochromsalzen ähnlich sind. Um Roseorhodiumsalze neben Purpureosalzen nachzuweissen, lassen sich besonders Ferridcyankalium in schwach saurer, pyrophosphorsaures Natron in neutraler, und Wasserstoffplatinchlorid und darauf schwefelsaure Magnesia in neutraler oder schwach saurer Lösung verwenden. Vorzüglich habe ich Ferridcyankalium gebraucht. Durch den damit entstehenden rothbraunen krystallinischen, unter dem Mikroskop in scharf ausgebildeten augitähnlichen Formen erscheinenden Niederschlag lässt sich noch in 2 Ccm. einer Lösung, die nur $^1/_{6500}$ Roseorhodiumsalz enthält, dasselbe beim 12—16 stündigen Stehen nach Abgiessen der Flüssigkeit mit aller Sicherheit erkennen. Von einer Lösung, die $^1/_{200}$ Roseosalz enthält, geben 2 Ccm. beim Schütteln fast sofort, von einer, die $^1/_{400}$ Roseosalz enthält, geben 2 Ccm nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag mit dem genannten Probemittel.

Als quantitative Belege für das oben Auseinandergesetzte füge ich noch Folgendes hinzu:

0,4657 Grm. Chloropurpureochlorid wurden mit dem

---

1) Vergl. dies. Journ. [2] **23**, 252.

2) Vergl. das. [2] **20**, 121; **23**, 44.

Silberoxyd von 3 Grm. Silbersalpeter und mit etwas Wasser 4 Minuten lang zusammengerieben, das Gemisch von Silberoxyd und Chlorsilber mit kaltem Wasser auf einem dichten Filter gewaschen, bis das Waschwasser völlig neutral reagirte, dann wurde das Gemenge auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das rückständige Chlorsilber wog 0,4646 Grm., also 4,09 At. statt 4 At. (= 0,4538 Grm.). Dieser geringe Ueberschuss rührt von einer Spur gleichzeitig gebildetem Roseohydrat her, das sich bei einem ganz ähnlich ausgeführtem Versuche nachweisen liess theils indirect, indem das aus dem Filtrate gebildete Chloropurpureochlorid mit Fluorsiliciumwasserstoffsäuren nicht die charakteristischen rein rhomboidalen u. ä. scharf ausgebildeten Formen, sondern Gestalten wie () u. ä. zeigten, was bei Gegenwart von etwas Roseosalz stattfindet[1]); theils direct, indem das alkalische Filtrat nach schwacher Uebersättigung mit Salzsäure, Abfiltriren des abgeschiedenen Chloropurpureochlorids, Versetzen der Flüssigkeit mit Ferridcyankalium und 24 stündigem Stehen allerdings wenige, aber wohlausgebildete Krystalle von Roseorhodiumferridcyanid liefert. — Das Filtrat vom Silberoxyd und Chlorsilber wurde unter Abkühlung mit 1 Vol. eiskalter conc. Salzsäure versetzt, wobei sich 0,4437 Grm. Chloropurpureochlorid abschieden, also 95,3 Proc. der ursprünglich angewandten Menge. Das Filtrat wurde eine Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und schied dann nach dem Erkalten und 24 stündigem Stehen noch eine geringe Menge krystallinisches Chloropurpureochlorid ab, offenbar durch Umbildung der geringen Menge Roseochlorid gebildet.

Bei einem anderen Versuche wurden 3,0728 Grm. reines Chloropurpureochlorid wie oben mit Silberoxyd und Wasser behandelt. Nach Abtrennung des überschüssigen Silberoxyds mit Salpetersäure wog das Chlorsilber 3,0332 Grm. Die alkalische Flüssigkeit wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wo sich einige schwarze Flocken in höchst unbedeutender Menge absetzten. Diese wurden abfiltrirt, und das Filtrat nach Erkalten mit frisch bereitetem Silberoxyd ge-

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **20**, 119 (3).

schüttelt, das Gemenge von Silberoxyd und Chlorsilber ausgewaschen und das Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst. Zurück blieben 1,4482 Grm. Chlorsilber. Das erstgebildete Chlorsilber betrug somit 4,05, das zuletzt gebildete 1,95 Mol. auf 1 Mol. Chloropurpureochlorid.

Dass auch das Roseohydrat in der berechneten Menge erhalten wird, geht aus zahlreichen, unten und später zu erwähnenden Versuchen hervor.

Auch durch andere alkalische Agentien geht das Chloropurpureochlorid in Roseosalz über.

Schon Claus[1]) fand, dass das Chloropurpureochlorid mit Kali oder Natron gekocht werden kann, ohne dabei Ammoniak abzugeben. Die so erhaltenen, fast ganz farblosen Lösungen enthalten aber basisches Roseorhodiumchlorid. Dies zeigt sich zuerst dadurch, dass sie, mit verdünnter Salpetersäure schwach übersättigt, auf Zusatz von Silbersalpeter alles Chlor als Chlorsilber fallen lassen.

0,5504 Grm. Chlorochlorid, einige Zeit auf dem Wasserbade mit 10 Ccm. 7proc. Natronlauge erhitzt, gaben nach Uebersättigen mit Salpetersäure u. s. w. 0,8030 Grm. Chlorsilber = 36,09 Proc. Chlor (Rechn. 36,17). Aus dem Filtrat vom Chlorsilber lässt sich, wie S. 449, alles Rhodium als Chlorochlorid wiedergewinnen.

Dann aber gelingt es aus der Lösung in siedendem Natron nach Erkalten basisches Roseorhodiumdithionat darzustellen, welches ganz die Eigenschaften der entsprechenden Kobalt- und Chromsalze[2]) zeigt, u. a. auch Ammoniak aus den Ammoniumsalzen austreibt.

Ferner liefert jene Natronlösung, unter Abkühlung mit überschüssiger conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, einen reichlichen, krystallinischen, fast weissen Niederschlag von Roseorhodiumbromid, welches später in Verbindung mit anderen Roseorhodiumsalzen beschrieben werden soll. Hier bemerke ich nur, dass es die Zusammensetzung:

$$(Rh_2, 10\,NH_3)\,Br_6, 2\,H_2O$$

hat, in kaltem Wasser leicht löslich ist und dann alle oben (S. 450 u. 451) erwähnten, für Roseorhodiumsalze charakte-

[1]) Beitr. S. 85, 87.

[2]) Dies. Journ. [2] 25, 418 u. f.

ristischen Reactionen zeigt, beim Kochen der Lösung aber in sehr schwerlösliches Bromopurpureorhodiumbromid übergeht (vergl. weiter unten).

Auch liefert jene Natronlösung direct, nach Neutralisation mit Salzsäure, alle oben genannten Roseoreactionen.

Fast alle Verfasser, welche das Chlorochlorid erwähnen, krystallisiren es aus verdünntem Ammoniak um. Keiner von allen hat aber bemerkt, das es hierbei zuerst in Roseorhodiumchlorid übergeht. Nach Auflösen von reinem gefällten Chlorochlorid in möglichst wenig 10proc. siedendem Ammon krystallisirte beim Erkalten nur etwa $^1/_3$ des Ganzen heraus. Die abgegossene Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade bis auf etwa ihr halbes Volumen eingedampft (sie war dann noch stark ammoniakalisch), aber beim Erkalten krystallisirte nichts, das Salz war nämlich in Roseosalz verwandelt. Die Lösung war fast farblos geworden, sie gab mit mehreren Volumen halbverdünnter Salzsäure keinen, beim Kochen aber einen reichlichen Niederschlag von Chloropurpureochlorid; ferner gab die ammoniakalische Lösung, mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt, auf Zusatz von Ferridcyankalium einen reichlichen Niederschlag von Roseorhodiumferridcyanid. Bei weiterem Eindampfen der ammoniakalischen Lösung schied sich allmählich, wie das Ammoniak verdampfte, wieder Chloropurpureochlorid ab, so dass im Ganzen etwa 95 Proc. der ursprünglichen Menge wiedergewonnen wurden.

Hieraus folgt, dass das Chloropurpureochlorid bei längerem Erhitzen mit Ammoniak in Roseosalz übergeht, ganz so wie es mit dem entsprechenden Kobaltsalz der Fall ist; zugleich aber, dass Roseorhodiumchlorid schon beim Kochen mit Wasser in Chloropurpureochlorid übergeht. Beim Umkrystallisiren aus Ammoniak wird somit zuerst das Purpureosalz zu Roseosalz, dann letzteres wieder zu Purpureosalz.

Chloropurpureorhodiumnitrat, $Cl_2.(Rh_2, 10NH_3).4NO_3$.

Lässt man die heisse Lösung des Chlorochlorids in concentrirte, abgekühlte Salpetersäure einfliessen, so scheidet sich das Chloronitrat sogleich, vollständiger nach einigem

Stehen, ab als fast weisser krystallinischer Niederschlag, mit halbverdünnter Salpetersäure chlorfrei, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen. Mikroskopische, nicht gut ausgebildete, anscheinend octaëdrische Formen, oftmals zu vier verwachsen[1]). Aus heissem Wasser unkrystallisirt, bildet das Salz hellgelbe, ziemlich grosse, aber schlecht ausgebildete, stark gestreifte Krystalle. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. Es löst sich schwer, jedoch erheblich leichter als das Chlorid, in Wasser. In siedender Natronlauge löst es sich als Roseosalz. Die kalt gesättigte wässerige Lösung wird sogleich durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure gefällt unter Abscheidung des charakteristischen Chloropurpureorhodium-Siliciumfluorids, das hier fast ausschliesslich in rein rhomboidalen Tafeln erscheint; und giebt auch sonst die für die ganze Reihe eigenthümlichen Reactionen (S. 446 f.). Auch mit Salpetersäure angesäuert, wird sie nicht durch Silbersalze gefällt; erst beim Kochen erscheint eine Trübung, und nach langem Kochen ein Niederschlag; die Fällung wird aber kaum vollständig, ausser bei mehrstündigem Kochen.

0,4048 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,1655 Grm. Chlorsilber. Das braune Rhodiumoxyd wurde mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, geglüht, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser vom Natron befreit, an der Luft, dann in Wasserstoff und schliesslich in Kohlensäure geglüht und in letzterer erkalten gelassen. Erhalten wurden 0,1210 Grm. Rhodium.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cl	71	10,22	10,09
2 Rh	206	29,64	29,89

Chloropurpureorhodium-Siliciumfluorid, $Cl_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . 2 Si F_6$.

Wird leicht erhalten beim Einfiltriren der etwa 60° heissen Lösung des Chlorids in überschüssige starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure. Nach Stehen und Erkalten wird der Niederschlag zuerst ein paar Mal mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Wasch-

[1]) Vergl. das Chromsalz, dies. Journ. [2] **20**, 134.

wasser neutral und chlorfrei ist, schliesslich ein paar Mal mit Weingeist und an der Luft getrocknet. Aus 5 Grm. Chlorid werden mit Leichtigkeit 5,6 Grm. Doppelsalz erhalten. Aus der Mutterlauge wird das noch rückständige Rhodium durch Zink[1]) abgeschieden.

Das Doppelsalz bildet schön glänzende Blätter, die in Masse gesehen fast weiss, nur mit einem Stich in's Strohgelbe, sind. Unter dem Mikroskop erscheint es in rhombischen, gewöhnlich rein rhomboidalen Tafeln von $72^1/_2 - 73^\circ$, somit isomorph mit den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen. Bei 100° verliert das lufttrockene nur Spuren hygroskopischen Wassers. Zuerst schwach, dann stärker, zuletzt an der Luft zum Glühen erhitzt, hinterlässt es ein schwarzes Rhodiumoxyd, das ganz kieselsäurefrei ist (denn es ändert gar nicht sein Gewicht nach dem Abdampfen mit reiner Fluorwasserstoffsäure), und nach Erhitzen in Wasserstoff und Kohlensäure reines Rhodium.

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich. Beim Kochen mit verdünntem Natron löst es sich, aber als Roseosalz, so dass jetzt das Chlor wie gewöhnlich bestimmt werden kann. Durch halbverdünnte Salzsäure wird das Salz sogleich in Chlorochlorid, durch halbverdünnte Salpetersäure in Chloronitrat verwandelt.

0,3249 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0916 Grm. Rhodium.

0,3810 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1487 Grm. Chlorsilber.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cl	71	9,71	9,66
2 Rh	206	28,18	28,19

Chloropurpureorhodium-Platinchlorid, $Cl_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . 2 Pt Cl_6$.

Beim Fällen des Chlorochlorids mit Wasserstoffplatinchlorid scheidet sich das Doppelsalz sogleich und vollständig ab als chamoisgelber krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser ganz unlöslich; aus 1,04 Grm. Chlorochlorid wurden

[1]) Zu dieser und anderen ähnlichen Fällungen verwandte ich chemisch-reines Zink von Johnson u. Matthey.

2,20 Grm. Doppelsalz (Rechn. 2,23) erhalten. Wasserfrei. Unter dem Mikroskop ganz von der Form der entsprechenden Kobalt- und Chromsalze.

0,4931 Grm. (bei 100° getr.) hinterliessen, zuerst vorsichtig an der Luft, dann in Wasserstoff und schliesslich in Kohlensäure geglüht, 0,2328 Grm. Rh + Pt. Obschon geglüht lassen sich diese Metalle nicht mit Königswasser trennen. Zugleich mit dem Platin löst sich ein wenig Rhodium. Weil es aber als gegeben angesehen werden kann, dass das Doppelsalz aus $x Cl_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . Cl_4 + y PtCl_4$ besteht, so lassen sich aus dem Glührückstande sowohl der Rhodium- als der Platingehalt berechnen.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	16,31	16,28
2 Pt	390	30,88	30,93

Chloropurpureorhodiumsulfate.

a. Saures. $2 Cl_2 [Rh_2, 10 NH_3] 2 SO_4, 3 H_2 SO_4$ (somit ganz dem sauren Chloropurpureosulfate von Kobalt und Chrom und dem von Berthelot (Ann. Chim. Phys. [4] 30, 442) dargestellten $4 K_2 SO_4, 3 H_2 SO_4$ analog). Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Chlorochlorid bemerkt Claus[1]) nur, dass es durch starkes Kochen mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, Salzsäure abgiebt; es krystallisiren gelblichweisse Prismen des schwefelsauren Salzes (des von ihm beschriebenen chlorfreien?), allein der grössere Theil des Chlorids bleibt unzersetzt. Wie Wilm[2]) behaupten kann, dass das Chlorid durch kalte conc. Schwefelsäure nicht zersetzt wird, ist mir ganz unverständlich. Denn beim Zusammenreiben mit kaltem Vitriolöl entwickelt es massenhaft Chlorwasserstoff. Reibt man 5 Grm. gereinigtes Chlorochlorid mit 15 Grm. conc. Schwefelsäure zusammen und verdünnt, nachdem der Chlorwasserstoff entwichen, die ölige Masse mit 50 bis 60 Ccm. warmem Wasser, so löst sich der weisse feinnadelige Niederschlag, der sogleich entsteht, beim Umrühren vollständig zu gelber Flüssigkeit. Nach dem Filtriren scheidet letztere beim Stehen und Erkalten eine reichliche Menge schöner, hellschwefelgelber, glän-

[1]) Beitr. S. 87.
[2]) Zur Chemie der Platinmetalle, St. Petersburg 1882, S. 72.

zender Prismen von Centimeterlänge ab. Nach Abgiessen der Mutterlauge werden sie zwischen Papier sorgfältig gepresst, dann mit Weingeist gespült[1]), wieder zwischen Papier und schliesslich neben Vitriolöl getrocknet. Das Salz behält so seinen Glanz und verliert dann nichts oder ganz unerhebliche Spuren bei 100°. Bei vorsichtigem Erhitzen über der Lampe zeigt es Neigung zum Decrepitiren, dann schmilzt es zu orangerother Masse und giebt bei weiterem Erhitzen ein poröses Rhodiumoxyd, welches nach Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure reines Rhodium hinterlässt.

In kaltem Wasser löst sich das Salz schwierig, beim Erwärmen ziemlich leicht. Die Lösung reagirt stark sauer; kalt bereitet wird sie nicht durch Silbersalpeter gefällt, erst beim Kochen erscheint ein Opalisiren und nach langem Kochen ein eigentlicher Niederschlag von Chlorsilber. Sonst giebt die Lösung mit Wasserstoffplatinchlorid das oben beschriebene Platindoppelsalz, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure das Fluorsiliciumdoppelsalz, mit Salzsäure das Chlorochlorid, und alle diese Niederschläge zeigen unter dem Mikroskop die gewöhnlichen Formen. Mit Jod in Jodkalium giebt die Lösung einen reichlichen olivengrünen, cantharidenglänzenden Niederschlag von rectangulären und rhomboidalen Tafeln, welche das polarisirte Licht sehr kräftig absorbirten (‖ ganz hell olivenbräunlich, + undurchsichtig[2]) und somit unzweifelhaft dem Chloropurpureokobaltperjodidsulfat[3]) entsprechen.

0,4040 Grm. (bei 100°) lieferten 0,1062 Grm. Rhodium.

0,4918 Grm. (desgl.) wurden in siedendem verdünntem Natron gelöst und die Lösung zu 300 Ccm. verdünnt. Hiervon lieferten 200 Ccm. nach Uebersättigen mit Salpetersäure 0,1188 Grm. AgCl, 100 Ccm. nach Uebersättigen mit Salzsäure 0,1687 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.
4 Cl	142	9,03	8,96
4 Rh	412	26,21	26,29
7 SO_3	560	35,62	35,35

b. Normales. $Cl_2.(Rh_2, 10NH_3).2SO_4, 4H_2O$. — Wird durch Neutralisiren des Chloropurpureohydrats mit

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 210.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 2, 439, Note.

[3]) Das. [2] 15, 419.

verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Aus der sauren Mutterlauge von a wird das normale Sulfat gewonnen, indem man dieselbe mit Wasser verdünnt und dann mit viel Weingeist fällt. Der voluminöse, fast rein weisse Niederschlag wird mit Weingeist, bis die Waschflüssigkeit neutral ist, gewaschen und der lufttrockene Niederschlag in heissem Wasser gelöst. Nach Einengen auf dem Wasserbade bis zu einem kleinen Volum scheidet die Lösung beim Erkalten und Stehen hellschwefelgelbe, halbcentimeterlange Prismen ab, die nach Waschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen Papier vollständig rein sind. Aus der Mutterlauge wird fast jede Spur noch vorhandenes Rhodium beim Erhitzen mit Salzsäure als Chlorochlorid gewonnen. — Das Salz ist schwer in kaltem Wasser löslich, weit leichter beim Erwärmen. Die Lösung reagirt vollständig neutral, wird in der Kälte nicht, beim Kochen sehr langsam durch Silbersalpeter gefällt. Dagegen liefert sie sogleich mit Salzsäure das Chlorochlorid, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure das Chloropurpureofluorsilicat, welches hier fast ausschliesslich in rein rhomboidalen Tafeln erscheint, und mit Wasserstoffplatinchlorid das Platindoppelsalz in den gewöhnlichen Aggregaten. An gewöhnlicher Luft verwittert das Salz nicht[1]); neben Vitriolöl und noch leichter bei 100° verliert es alles Wasser.

0,3285 Grm. (lufttr.) wogen nach 24stündigem Stehen neben Vitriolöl 0,2910 Grm., dann nach 24stündigem Stehen bei 100° 0,2908 Grm. Bei wiederholtem Glühen an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure hinterliessen sie 0,0941 Grm. Rhodium.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	29,00	29,09
$4\,H_2O$	72	10,13	10,11

Chloropurpureorhodiumcarbonat,
$Cl_2.[Rh_2, 10NH_3].2CO_3, 2H_2O$.

Reibt man gereinigtes Chlorochlorid mit Wasser und mit aus angesäuerter Lösung durch kohlensaures Natron

[1]) Vergl. das entsprechende Kobaltsalz (dies. Journ. [2] 18, 213) und das Chromsalz (das. [2] 20, 139).

gefälltem und mit kaltem Wasser gewaschenem Silbercarbonat zusammen, und versetzt man das klare Filtrat mit Weingeist in Antheilen und unter Umrühren, so scheidet die trübe Lösung beim Stehen das Chlorocarbonat in reichlicher Menge als hellgelbes Krystallpulver ab. Dasselbe enthält jedoch zuweilen eine Spur Chlorsilber, welches sich dadurch ankündigt, dass der Niederschlag beim Stehen grau wird, indem das Chlorsilber am Lichte sich färbt. Der abfiltrirte Niederschlag wird dann auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst, wo das Chlorsilber zurückbleibt, und das Filtrat wie vorher mit Weingeist gefällt. Das so erhaltene Chlorocarbonat ist ein schönes hellstrohgelbes Krystallpulver, unter dem Mikroskop erscheint es in kurzen, häufig gerade abgeschnittenen vier- und sechsseitigen Prismen.

Wird das Gemenge von Chlorsilber und Silbercarbonat mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt, so lässt sich aus dem Waschwasser durch conc. Salzsäure alles Rhodium, welches nicht als Chlorocarbonat gewonnen wird, als Chlorochlorid wieder erhalten.

Das Chlorocarbonat ist mit Weingeist von 50 Proc. Tr. zu waschen und an der Luft zu trocknen. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl oder bei mehrstündigem Verweilen bei 100°, aber schon bei 115° erleidet es eine Veränderung, erkennbar durch die dunkler werdende Farbe und durch einen Gewichtsverlust, der anfangs schneller, später sehr langsam verläuft (in 12 Tagen im Ganzen 12 bis 13 %). Hiernach erscheint das Salz wesentlich verändert und enthält jetzt weder Purpureo- noch Roseosalz.

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Die verdünnte Lösung liefert, nach schwachem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, keinen Niederschlag mit Silbersalpeter in der Kälte; erst bei längerem Kochen scheidet sich langsam Chlorsilber ab. Mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure giebt die Lösung des Salzes unter Kohlensäureentwickelung das Chlorofluorsilicat, häufig in rein rhomboidalen Tafeln; mit salpetersaurem Kalk giebt die verdünnte Lösung kohlensauren Kalk, während Chloronitrat gelöst bleibt; mit verdünnter Salpetersäure liefert die conc.

Lösung reichlichen Niederschlag von Chloronitrat, mit Salmiak fällt Chlorochlorid, während die Flüssigkeit nach kohlensaurem Ammon riecht.

Die Lösung lässt sich bis zum Sieden ohne erkennbare Veränderung erhitzen. Selbst die auf dem kochenden Wasserbad zur Trockne gebrachte Lösung enthält noch reichlich Chloropurpureocarbonat; die Lösung wird durch verdünnte Salzsäure und durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure reichlich gefällt; aber sie enthält jetzt gleichzeitig Roseosalz: einmal erscheint das daraus gefällte Chlorofluorsilicat auf die bei Gegenwart von Roseosalz eigenthümliche Weise verzerrt (S. 452); dann aber giebt die mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigte Lösung, nach Abfiltriren des abgeschiedenen Chlorochlorids, mit Ferridcyankalium sehr bald das rothbraune Roseorhodiumferridcyanid.

0,3899 Grm. (1. Darst., bei 100° getr.) lieferten 0,1334 Grm. Rh.

0,5055 Grm. (desgl.; neben Vitriolöl getr.) wurden in Wasser gelöst. Beim Fällen in schwach ammoniakalischem salpetersaurem Kalk und Glühen des gefällten kohlensauren Kalks vor dem Gebläse wurden 0,0925 Grm. Calciumoxyd erhalten.

0,4027 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) gaben 0,1369 Grm. Rh.

0,2509 Grm. (desgl. bei 100° getr.) lieferten 0,0854 Grm. Rh.

	Rechnung.		Gefunden.		
2 Rh	206	34,16	34,21	34,00	34,04
2 CO_2	88	14,59	14,38	—	—

II. Ueber die Bromopurpureorhodiumsalze.

Bromopurpureorhodiumbromid, $Br_2.[Rh_2, 10NH_3].Br_4$.

Das Salz kann 1) aus reinem Rhodiumzink[1]) dargestellt werden. Das Rhodiumzink löst sich nämlich leicht beim Erhitzen mit einer Lösung von Brom in conc. Bromwasserstoffsäure. Aus der Lösung wird überschüssiges Brom durch Sieden entfernt, dann wird sie verdünnt, von Spuren ungelösten Rhodiums filtrirt, mit Ammoniak eingedampft u. s. w., ganz wie bei dem Chlorochlorid (S. 437), nur mit Anwendung von Bromwasserstoffsäure statt Salzsäure. Weit zweck-

[1]) Aus Rhodium von Analysen vorher beschriebener Verbindungen erhalten.

mässiger wird jedoch das Bromobromid aus dem gereinigten Chlorochlorid dargestellt. Dies kann in doppelter Weise geschehen. 2) Man löst 5 Grm. Chlorochlorid in 30 Ccm. 7 proc. Natronlauge bei halb- bis einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wo sich eine fast farblose Lösung von basischem Roseosalz bildet, und versetzt nach vollständigem Erkalten unter guter Abkühlung mit 50 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure; hierbei fällt fast alles Rhodium als Roseorhodiumbromid nieder. Das gelblichweisse Krystallpulver ist zuerst mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, um Chlornatrium zu entfernen, dann mit 80 Proc. Weingeist säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen. Dieses Salz geht nun auf verschiedene Weise in Brompurpureobromid über. So beim Erwärmen auf 100°, wo es 2 Mol. Wasser verliert und dabei in Bromobromid übergeht. Schon beim Liegen geht diese Veränderung allmählich vor sich. Eine Probe Roseorhodiumbromid, das nach 48 stündigem Trocknen an der Luft 3,98 Proc. Wasser enthielt (Rechn. für 2 H_2O = 4,04) und bei nachherigem 24 stündigen Verweilen neben Vitriolöl nur 0,18 Proc. Wasser verlor, enthielt nach 6 wöchentlichem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur nur noch 0,61 Proc. Wasser und war fast gänzlich in Bromobromid übergegangen. Auch beim Kochen der wässerigen Lösung (das Bromobromid ist sehr leicht löslich) mit Bromwasserstoff oder (obschon langsamer) für sich, ja beim Eindunstenlassen der reinen wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur neben Vitriolöl geht das Roseobromid fast oder ganz vollständig in Bromopurpureobromid über. — 3) Aus 5 Grm. gereinigtem Chlorochlorid wird nach S. 452 Roseorhodiumhydrat gebildet, indem man das Chlorochlorid zuerst mit Silberoxyd von 12 Grm. Silbersalpeter und mit Wasser zusammenreibt, filtrirt und mit kaltem Wasser wäscht, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt, dann dasselbe eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und nach vollständigem Erkalten wieder mit Silberoxyd von 9 Grm. Silbersalpeter innig durchschüttelt, wieder filtrirt, und mit kaltem Wasser auswäscht, diesmal jedoch nur, bis die durchlaufende Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt. Wenn sie nämlich ganz

neutral wird, fängt sie an trübe durchzulaufen. Die Flüssigkeit, etwa 250 Ccm., welche nur Roseohydrat enthält, wird mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisirt, dann noch mit ebensoviel halbverdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt, als zum Neutralisiren verbraucht wurde, und jetzt etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon während des Erhitzens und ferner beim Erkalten scheidet sich dann fast alles Bromobromid als gelber, grosskrystallinischer Niederschlag ab, der mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und schliesslich säurefrei mit Weingeist gewaschen wird. Ausbeute 7,05 Grm. (Rechn. 7,27). Aus der Mutterlauge, die etwaige Verunreinigungen enthält, können die Platinmetalle durch Zink geschieden und zusammen mit anderen ähnlichen Rückständen aufgearbeitet werden.

Das Salz kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden und in schönen tiefgelben, obwohl (wegen der Schwerlöslichkeit) nicht sehr grossen Krystallen erhalten werden. Sie sind nach folgender freundlichen Mittheilung von Dr. Topsöe mit denen des Chlorochlorids vollständig isomorph:

„Rhombisch. $a:b:c = 0{,}9919:1:1{,}5542$.

Beobachtete Formen: (101).(011).(001).(100).

Das Salz krystallisirt wie das Chlorochlorid in gelben, anscheinend oktaëdrischen Combinationen der zwei Domen, ausser welchen jedoch hier sehr kleine Flächen der zwei Pinakoïde (001).(100) beobachtet wurden.

Die Flächen sind diamantglänzend und scheinen in der Regel besser ausgebildet zu sein als die der anderen analogen Salze.

	Anzahl der gemessenen Kanten.	Krystalle.	Mittel.	Berechnet.
*011 : $0\bar{1}\bar{1}$	2	2	114° 32′	114° 29′
011 : $01\bar{1}$	3	3	65° 33′	65° 31′
011 : 001	2	2	57° 8′	57° 14,5′
*101 : $\bar{1}01$	4	3	114° 56′	114° 54,5′
*101 : $10\bar{1}$	4	3	65° 7′	65° 5,5′
101 : 100	1	1	ca. 32° 43′	32° 33′
101 : 001	1	1	57° 31′	57° 27′
101 : 011	11	3	73° 4′	73° 4,5′
101 : $01\bar{1}$	9	3	106° 50′	106° 55,5′

Spaltungsverhältnisse wie bei dem Chlorochlorid.“

Das spec. Gewicht wurde in 2 Versuchen bei 17,5 zu 2,650 und 2,643 (das spec. Gewicht des Wassers bei 4° = 1) gefunden[1]). Es ist viel schwieriger in Wasser löslich als das Chlorochlorid, ganz unlöslich in verdünnter Bromwasserstoffsäure und in Weingeist. Bei 100° verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen über der Lampe decrepitirt es, obwohl in geringerem Grade als das Chlorochlorid. Auch hier kann beim Einhüllen des gewogenen Salzes in Filtrirpapier jedem Verlust vorgebeugt werden.

0,2579 Grm. (nach 1 dargest.; bei 100°) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3394 Grm. AgBr.

0,3878 Grm. (beim Erhitzen von Roseobromid auf 100° dargest.) lieferten 0,0938 Grm. Rh.

0,4991 Grm. (beim Kochen des wässrigen Roseobromids dargest. und aus Wasser umkryst.) lieferten 0,1202 Grm. Rh.

0,4018 Grm. (nach 3. dargest.; nicht umkrystall.) gaben 0,0970 Grm. Rh.[2])

	Rechnung.		Gefunden.		
$10\,NH_3$	170	19,86	—	—	—
2 Rh	206	24,07	24,19	24,08	24,14
6 Br	480	56,07	56,00	—	—
$Br_2.[Rh_2, 10NH_3].Br_4$	856	100,00			

Gegen Reagentien verhält sich die kalt gesättigte wässerige Lösung folgendermassen:

Verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt sogleich das unveränderte Bromid als hellgelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop in Aggregaten sehr kleiner, oftmals verzerrter Octaëder erscheint.

Halbverdünnte Salzsäure giebt sehr bald einen

[1]) Die Purpureorhodiumsalze haben annähernd dasselbe Molecularvolum wie die entsprechenden Kobaltsalze.

	Mittleres spec. Gew.	Temp.	Mittleres Molecularvol.	
$Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].Cl_4$	1,804	18°	277,7	Diff. + 6,7
$Cl_2.[Rh_2, 10\,NH_3].Cl_4$	2,075	18,2°	284,4	
$Br_2.[Co_2, 10\,NH_3].Br_4$	2,095	17°	309,3	Diff. + 14,1
$Br_2.[Rh_2, 10\,NH_3].Br_4$	2,647	17,5°	323,4	

[2]) Siehe ferner Abschnitt V.

wenig helleren Niederschlag, wesentlich von derselben mikroskopischen Form.

$^1/_4$ normales Jodkalium erzeugt beim längeren Stehen ziemlich grosse dunkelgelbe, anscheinend trikline Krystalle, offenbar vom Bromojodid.

Verdünnte Salpetersäure liefert sehr bald einen krystallinischen Niederschlag, heller gelb als das Bromochlorid und aus scharf ausgebildeten, sehr kleinen Oktaëdern bestehend.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure giebt bei längerem Stehen gelbe, glänzende, breite Blätter, die unter dem Mikroskop sehr dünn und oftmals zerrissen erscheinen. Jedoch findet man unschwer rechtwinklige Tafeln, deren Ecken durch einen Rhombus von 104—105° abgeschnitten sind.

Wasserstoffplatinchlorid liefert einen orangerothen krystallinischen Niederschlag von höchst unregelmässigen Aggregaten, unter welchen nur selten einige erscheinen, die an die gewöhnliche Form dieser Doppelsalze erinnern.

Natriumplatinbromid giebt einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, der unter dem Mikroskop ähnliche, andreaskreuzähnliche Aggregate zeigt wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen der Kobalt- und Chromreihe, gewöhnlich jedoch etwas mehr gestreckt.

Natriumquecksilberchlorid erzeugt einen weissgelben Niederschlag, der dem blossen Auge als aus Nadeln, unter dem Mikroskop jedoch als aus federförmigen Aggregaten sehr feiner Nadeln bestehend erscheint.

Natriumquecksilberbromid giebt reichlichen, voluminösen, fast rein weissen Niederschlag, der unter dem Mikroskop in einzelnen oder zu Rosetten verwachsenen Nadeln erscheint.

Wird die erwärmte Lösung des Bromobromids zu dem Reagens filtrirt, so erzeugen:

chromsaures Kali fast sofort chromgelben Niederschlag, aus ganz kleinen rhombischen Tafeln bestehend;

dichromsaures Kali sehr bald orangerothe mehrere Mm. lange Nadeln, welche sich jedoch unter der Flüssigkeit

bald in kurze Gestalten verändern, die unter dem Mikroskop als ziemlich dicke, rectanguläre, oftmals treppenförmig verwachsene Tafeln erscheinen[1]);

unterschwefelsaures Natron beim kurzen Stehen schön blassgelben krystallinischen Niederschlag, der schon dem blossen Auge als aus Nadeln, unter dem Mikroskop als aus langen, gerade abgeschnittenen Prismen bestehend erscheint;

oxalsaures Ammon nach einigem Stehen hellgelbe, millimeterlange, gerade abgeschnittene Nadeln.

Auch sonst zeigt das Bromobromid wesentlich dasselbe Verhalten wie das Chlorochlorid. Es verträgt Kochen mit Bromwasserstoffsäure, die mit Brom gesättigt wurde, oder mit Wasser und Brom ohne Veränderung; es wird beim Kochen mit Natron zu basischem Roseorhodiumsalz, wobei die Lösung farblos wird; es giebt, mit Silberoxyd und Wasser 4 Minuten zusammengerieben, ein hellgelbes, stark alkalisches Filtrat, welches aber sowohl Roseohydrat als Bromopurpureohydrat enthält. Denn bei schwachem Uebersättigen mit Salzsäure fällt Bromopurpureochlorid (mit Salzsäure und schliesslich mit Weingeist zu waschen), dessen Lösung in lauwarmem Wasser mit verdünnter Salpetersäure Bromonitrat, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure Bromofluorsilicat liefert, und die vom Bromochlorid abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ferridcyankalium reichlich Ferridcyanroseorhodium. Mit kohlensaurem Silberoxyd und Wasser liefert das Bromobromid ebenfalls eine stark alkalische Flüssigkeit; dieselbe enthält aber nur Bromocarbonat, welches ganz wie das Chlorocarbonat (S. 460) als gelber krystallinischer Niederschlag (von kurzen gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen) dargestellt werden kann; Roseocarbonat habe ich darin nicht nachweissen können. Wird die Lösung des Bromocarbonats im Wasserbade erhitzt, so geht das Salz sehr schnell (schon nach $^1/_2$ Stunde) vollständig in ein Gemisch von Roseobromid und Roseocarbonat über (vergl. S. 461).

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 235.

Bromopurpureorhodiumnitrat,

$Br_2 . [Rh_2, 10NH_3] . 4NO_3$.

Wird leicht erhalten beim Einfiltriren der heissen Bromobromidlösung in abgekühlte halbverdünnte Salpetersäure. Die Fällung ist fast eine vollständige, die Farbe des Niederschlags etwa die des chromsauren Baryts. Nach dem Waschen mit kalter verdünnter Salpetersäure bis die Waschflüssigkeit bromfrei, dann mit Weingeist, bis sie säurefrei ist, und nach dem Trocknen an der Luft ist das Salz rein und verliert bei 100⁰ nur Spuren hygroskopischen Wassers. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es grössere oktaëdrische Krystalle, die jedoch wenig scharf ausgebildet sind. Es ist weit leichter im Wasser löslich als das Bromid, obschon keineswegs leicht löslich Die kalt gesättigte wässerige Lösung giebt alle die unter dem Bromid erwähnten Reactionen. Mit Silbersalpeter erscheint kein Niederschlag in der Kälte, beim Stehen nur eine schwache Opalisirung, welche allerdings bei längerem Kochen zunimmt, ohne jedoch einen eigentlichen Niederschlag zu bilden. Wird dagegen die hellgelbe Lösung mit Natron gekocht, so wird sie vollständig farblos (Roseosalz) und giebt jetzt nach Erkalten und Uebersättigen mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbersalpeter reichlichen Niederschlag von Bromsilber.

0,4372 Grm. (bei 100⁰ getr.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2103 Grm. AgBr.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Br	160	20,41	20,47

Bromopurpureorhodium-Siliciumfluorid,

$Br_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . 2 SiF_6$.

Wird ganz entsprechend der Chloroverbindung dargestellt. Ungemein schön glänzende, schwefelgelbe Blätter von der S. 465 beschriebenen Form. Die Fällung ist nicht ganz vollständig. Bei 100⁰ verliert das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers. Löslich in siedendem Natron, aber als Roseosalz, so dass das Brom jetzt nachgewiesen werden kann. Wird mit Salpetersäure zu Bromonitrat.

0,4041 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach vorsichtigem Glühen an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure 0,1019 Grm. Rhodium, welche nach Abdampfen mit Flusssäure 0,1016 Grm. wogen.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	25,12	25,14

Bromopurpureorhodium-Platinbromid, $Br_2 . [Rh_2, 10\,NH_3] . 2\,PtBr_6$.

Wird in berechneter Menge erhalten aus Natriumplatinbromid, in dessen verdünnte Lösung eine Auflösung des Bromobromids einfiltrirt wird. Aus 1,69 Grm. Bromobromid wurden 3,50 Grm. Doppelsalz (Rechn. 3,52) erhalten. Wird das Bromobromid in kalter Lösung angewandt, so erscheint das Doppelsalz in goldglänzenden, kleinen gelblichrothen Krystallaggregaten; wird es in kochender Lösung verwendet, so sind dieselben grösser und tief zinnoberroth. In Form den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen der Kobalt- und Chromreihe sehr ähnlich. Fast ganz unlöslich in Wasser. Bei schwachem Erwärmen mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure geht alles Platin in die Lösung als Wasserstoffplatinbromid über, während alles Rhodium als Bromobromid ungelöst bleibt. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°.

0,4356 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1381 Grm. Pt + Rh = 31,70 % (Rechn. 31,60).

Hieraus berechnen sich wie bei der Chlorverbindung sowohl Platin als Rhodium

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	10,92	10,75
2 Pt	390	20,68	20,95

III. Ueber die Jodopurpureorhodiumsalze.

Jodopurpureorhodiumjodid, $J_2 . [Rh_2 . 10\,NH_3] . J_4$.

Das Salz kann ähnlich wie das Bromobromid dargestellt werden, indem man nach S. 462 (3) Roseorhodiumhydrat bereitet, die Lösung mit Jodwasserstoffsäure übersättigt und etwa zwei Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt.

Bei dem Erhitzen wird das Roseojodid zu Jodopurpureojodid, welch' letzteres sich schon während des Erhitzens und ferner beim Stehen und Erkalten als gelbbrauner grosskrystallinischer Niederschlag absetzt, der jedoch mit einer schwarzen krystallinischen Verbindung und mit etwas freiem Jod gemengt ist. Das rohe Jodojodid wird zuerst mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, dann ein paar Mal mit kaltem Wasser, in welchem es, besonders in dieser grosskrystallinischen Gestalt, fast unlöslich ist, schliesslich mit Weingeist gewaschen. Bei 100° wog das aus 5 Grm. gereinigtem Chlorochlorid erhaltene rohe Jodojodid durchschnittlich 9,4 Grm. (Rechn. 9,66). Um hieraus reine Jodopurpureosalze darzustellen, wird das rohe Jodid wiederholt mit halbverdünnter Salzsäure zusammengerieben, welche es in Jodochlorid überführt, das in halbverdünnter Salzsäure fast unlöslich, aber in Wasser weit leichter als das Jodid löslich ist. Das Jodochlorid wird allmählich auf ein Filter gebracht und mit halbverdünnter Salzsäure gewaschen. Es ist dann noch unrein, indem es theils jene schwarze Verbindung, welche nicht durch Salzsäure verändert wird, theils unvollständig zersetztes Jodojodid enthält. Daher wird es auf dem Filter in siedendem Wasser gelöst, und die Lösung in sehr überschüssige drittelverdünnte Salzsäure einfiltrirt. Hierbei scheidet sich das Jodochlorid in reinem Zustande ab, indem die schwarze Verbindung auf dem Filter bleibt und sich jetzt als eine nur sehr geringe Menge zeigt.[1]) Das Jodochlorid wird mit halb-

---

[1]) Sie erscheint gleich nach ihrer Bildung (vor dem Zerreiben mit Salzsäure) als spiessförmige, ganz undurchsichtige Blätter. Anfangs hielt ich sie für ein Superjodid, aber ich habe kein Superjodid von Jodopurpureorhodium darstellen können; auch wird jene Verbindung gar nicht von schwefliger Säure angegriffen. In mehreren Darstellungen hatte ich einige Decigramme davon gesammelt. Sie enthält nur Rhodium und Jod und ist zweifellos Rhodiumjodid, $Rh_2 J_6$.

0,1571 Grm. (bei 100° getr.) ergaben 0,0343 Grm. Rhodium = 21,8 Proc. (Rechn. 21,3). Ihre Bildung bei dieser Gelegenheit rührt sicherlich davon her, dass das gereinigte Chlorochlorid Spuren von einem Rhodiumchloriddoppelsalz, etwa $Cl_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . Cl_4, Rh_2 Cl_6$ oder dergl. enthält (vergl. S. 447 unten). So versteht sich auch die Reinigung des Chlorochlorids durch Umkrystallisation aus oder nur Eindampfen mit

verdünnter Salzsäure, bis das Filtrat jodwasserstofffrei, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft und schliesslich bei 100° getrocknet. So wurden aus obigen 9,4 Grm. rohem Jodojodid 6,2 Grm. reines Jodochlorid erhalten (Rechn. 6,55). Aus diesem Jodochlorid lassen sich nun mit Leichtigkeit andere Jodopurpureosalze darstellen (siehe hierüber weiter unten beim Jodochlorid), so auch das reine Jodojodid, nämlich beim Einfiltriren der Jodochloridlösung in Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure, wo sich das Jodojodid als orangegelbes Krystallpulver sofort und in berechneter Menge abscheidet. Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure ist das Salz, nach Waschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure und schliesslich mit Weingeist, rein. Bei Anwendung von Jodkalium muss es aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Man kommt dann leichter zum Ziel bei einem etwas geänderten Verfahren. Man übersättigt nämlich die Lösung des Roseohydrats (vergl. oben) mit farbloser Jodwasserstoffsäure, dann wieder mit Ammon, und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Auch so entsteht Jodopurpureojodid, welches sich allmählich und nach Wegdampfen allen freien Ammoniaks fast vollständig, und zwar ohne Beimengung von Rhodiumjodid abscheidet. Nach Waschen mit kaltem Wasser, Trocknen und Pulverisiren wird das Salz aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so in schönen, kleinen Krystallen etwa von der Farbe des dichromsauren Kalis erhalten. Sie sind nach folgender Beschreibung, welche ich der Freundlichkeit des Dr. H. Topsöe verdanke, mit der des Chlorochlorids vollständig isomorph.

„Krystallform rhombisch. $a:b:c = 0{,}979:1:1{,}545$.
Beobachtete Formen: (100).(101).(011).(120).(001).

Durch sehr langsames Abkühlen einer kochend gesättigten Lösung erhält man das Salz in gelbbraunen, nach der b-Axe lang gestreckten und zugleich häufig nach dem Pinakoïd (100) abgeplatteten Combinationen von den Formen (100).(101).(011), ausser welchen noch (120) und (001) —

Ammoniak, wo das nicht mit Ammoniak verbundene Rhodiumchlorid des Doppelsalzes sich mit Ammoniak verbindet und in Chlorochlorid übergeht.

die letztere Form jedoch nur als sehr schmale Abstumpfung der Kante (101 : $\bar{1}$01) — beobachtet werden. Die Krystalle sind hohl nnd zerfressen, und die etwas grösseren nicht einzeln, sondern durch paralleles Zusammenwachsen von mehreren Individuen gebildet. Die Flächen, selbst der kleinsten messbaren Krystalle eignen sich, ihres ausgezeichneten Glanzes ungeachtet, gar nicht für genaue Messungen, indem sie äusserst undeutliche und verschwommene Spiegelbilder geben.

Die an einem einzelnen Krystalle ausgeführten, ziemlich approximativen Messungen zeigen indessen die vollständige Isomorphie zwischen diesem und den analogen Salzen.

	Anzahl der Messungen.	Mittel.	Berechnet.
*100 : 101	2	32° 21′	
101 : $\bar{1}$01			115° 18′
100 : 001	2	89° 55′	90° 0′
* 011 : 0$\bar{1}$1	2	114° 8′	114° 11′
011 : 01$\bar{1}$	2	65° 41′	65° 49′
011 : 101	1	72° 53′	73° 6′
100 : 120	3	62° 56′	62° 56,5′
120 : $\bar{1}$20	1	54° 45′	54° 7′
120 : 101	1	66° 47′	67° 24′

Die Krystalle besitzen einen ausgezeichneten Durchgang parallel den Flächen des Domas (011).“

Das spec. Gewicht des Jodojodids fand ich in zwei Versuchen bei 14,8° und 16,2° zu 3,110 und 3,120 (das des Wassers bei 4° = 1), das mittlere Molecularvolum ist somit = 365,3.[1]) Das Salz verändert sich nicht bei mehrtägigem Verweilen bei 100°. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit schwach orangegelber Farbe, erheblich leichter in heissem, unlöslich in verdünnter Jodwasserstoffsäure und in Weingeist. Durch Kochen mit Wasser geht es nicht, mit Am-

---

[1]) Molecularvolum des Chlorochlorids = 283,8 bei 18,2° } Diff. 39,8
„ „ Bromobromids = 323,4 „ 17,5° }
„ „ Jodojodids = 365,3 „ 15,5° Diff. 41,9
Die Differenzen sind somit annähernd die gleichen.

moniak leichter, durch Kochen mit Natron sehr leicht in Roseosalz über, wobei sich die Lösung fast vollständig entfärbt.

Wird das fein gepulverte Salz mit Silberoxyd und Wasser zusammengerieben, so entsteht allerdings anfangs eine gelbe, alkalische Lösung, welche zweifellos Jodopurpureohydrat enthält; dieselbe entfärbt sich aber in Gegenwart von Silberoxyd sehr bald, so dass das Filtrat gewöhnlich Roseohydrat, ohne Spur von Purpureohydrat, enthält.

0,4181 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0762 Grm. Rh.

0,2208 Grm. (desgl.) ergaben, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,2730 Grm. AgJ.

	Rechnung.		Gefunden.
10 NH_3	170	14,94	—
2 Rh	206	18,10	18,22
6 J	762	66,96	66,82
$J_2.[Rh_2, 10NH_3].J_4$	1138	100,00	

Jodopurpureorhodiumchlorid, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].Cl_4$.

Darstellungsweise s. oben. Das trockne Salz bildet ein tief chromgelbes Krystallpulver, aus vielerlei Aggregaten sehr kleiner, wahrscheinlich octaëdrischer Formen bestehend. Aus heissem Wasser lässt es sich leicht umkrystallisiren. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur schwache Spuren hygroskopischen Wassers. Schon in kaltem Wasser löst das Salz sich verhältnissmässig leicht mit der Farbe einer kalt gesättigten Lösung von normalem chromsaurem Kali, jedoch ein klein wenig dunkler. In Salzsäure und Weingeist ist es unlöslich.

Die kalt gesättigte wässrige Lösung zeigt folgendes Verhalten gegen Reagentien:

Verdünnte Jodwasserstoff- oder Jodkaliumlösung fällt sogleich orangegelbes Jodid.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt das Jodobromid, heller als das Jodid, dunkler als das Chlorid.

Halbverdünnte Salzsäure fällt unverändertes Jodochlorid.

Verdünnte Salpetersäure in verhältnissmässig sehr

geringer Menge (ein einzelner Tropfen bringt Niederschlag hervor) giebt einen schön hellchromgelben Niederschlag von Jodonitrat.

Alle diese vier Niederschläge bestehen aus Aggregaten sehr kleiner Octaëder, und alle vier Fällungen sind sicherlich vollständig, jedoch so, dass zur vollständigen Fällung die Salpetersäure in geringster, dann, der Reihe nach, die Jodwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Salzsäure in immer grösserer Menge zugesetzt werden muss.

Starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht sogleich, aber beim Schütteln und Stehenlassen reichlichen glänzenden, hell chromgelben Niederschlag, nach 24 Stunden ist die Fällung annähernd vollständig. Unter dem Mikroskop gewöhnlich rectanguläre Tafeln, deren Ecken jedoch nicht selten von einem Doma von 106° und 74° abgeschnitten sind.

Wasserstoffplatinchlorid giebt sogleich reichlichen orangerothen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop allerdings die typische Form zeigt, jedoch gewöhnlich sehr unregelmässig ausgebildet.

Calciumplatinjodid fällt sogleich und vollständig schwarzen krystallinischen Niederschlag, dessen Formen, allerdings erst bei 500facher Vergrösserung deutlich erkennbar, vielfach an die typische Gestalt dieser Doppelsalze erinnern.

Natriumquecksilberchlorid erzeugt einen hellgelben Niederschlag, und zwar so reichlich, dass das Ganze gesteht. Unter dem Mikroskop Warzen überaus kleiner Nadeln.

Kaliumquecksilberjodid (wie S. 447 dargestellt) liefert einen prachtvoll diamantglänzenden, intensiv gelben Niederschlag von mehrere Millimeter breiten Blättern, die unter dem Mikroskop wesentlich als rhombische Tafeln von 85° und 95° erscheinen, jedoch häufig unregelmässig ausgebildet, geklüftet und zerrissen, somit ganz dem Salze entsprechend, das aus Chloropurpureokobalt-, -chrom- und -rhodiumsalzen durch Kaliumquecksilberjodid mit überschüssigem Jodkalium erhalten wird. Unter den hier angewandten Bedingungen entsteht in jenen Reihen ein Salz mit mehr Quecksilberjodid und in Nadeln krystallisirend. Und in der That verändert sich auch das obige blätterige Salz allmählich unter der

Flüssigkeit in ein orangerothes, das unter dem Mikroskop als Aggregat feiner Nadeln erscheint. Wird statt obiger Lösung von $KHgJ_3$ dieselbe mit ihrem gleichen Volum $^1/_4$ normaler Jodkaliumlösung angewandt, so bildet sich kein Quecksilberdoppelsalz, sondern nur Jodojodid fällt nieder.

Chromsaures Kali liefert beim Schütteln und nach kurzem Stehen ein schön hellchromgelbes Krystallpulver, unter dem Mikroskop als kleine rhombische Tafeln erscheinend.

Dichromsaures Kali giebt sofort einen orangerothen, deutlich krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen, farrenkrautähnlichen Aggregaten mit wenigen und kurzen Aesten bestehend.

Unterschwefelsaures Natron erzeugt nicht sogleich einen Niederschlag, aber beim Stehen einen ausgezeichnet schön glänzend krystallinischen, gelben, welcher unter dem Mikroskop wesentlich als vier- und sechsseitige, gewöhnlich gerade abgeschnittene Prismen erscheint.

Oxalsaures Ammon fällt nicht die kalt gesättigte Lösung, auch nicht bei 24stündigem Stehen.

Die Reactionen, welche hier wegen der Beständigkeit der Jodopurpureorhodiumverbindungen weit sicherer und ausführlicher untersucht werden konnten, als bei den Jodochromsalzen[1]), entsprechen somit vollständig denen der Chloro- und Bromosalze dieser Reihen.

0,4997 Grm. Chlorochlorid (bei 100° getr.) lieferten 0,1335 Grm. Rh.

0,3343 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4516 Grm. Ag(Cl, J), welche in 0,3728 Grm. AgCl verwandelt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.
2 J	254	32,91	32,71
10 NH_3	170	22,02	—
2 Rh	206	26,68	26,72
4 Cl	142	18,39	18,50
$J_2 . [Rh_2, 10NH_3] . Cl_4$	772	100,00	

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 91.

Jodopurpureorhodiumnitrat, $J_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . 4 NO_3$.

Wird leicht und fast genau in der berechneten Menge erhalten beim Einfiltriren der Lösung des Jodochlorids in halbverdünnte Salpetersäure, Waschen des chromgelben Niederschlags mit verdünnter Salpetersäure, bis das Filtrat chlorfrei, und dann säurefrei mit Weingeist. Aus 4 Grm. Jodochlorid werden unschwer 4,7 Grm. Jodonitrat erhalten (Rechn. 4,81). Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Salz scharf ausgebildete kleine Octaëder, die jedoch kaum regulär sind. Ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in verdünnter Salpetersäure und in Weingeist. Wasserfrei. Die heiss gesättigte Lösung liefert mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure sehr bald das charakteristische Jodo-Fluorsilicat, gewöhnlich in rectangulären Tafeln. Die kalt gesättigte Lösung wird sofort durch verdünnte Salpetersäure, sowie durch Jodkalium, sehr bald durch halbverdünnte Salzsäure, sofort durch Calciumplatinjodid gefällt; alle diese und mehrere andere Reactionen entsprechen völlig denen des Jodochlorids. Silbersalpeter fällt dagegen nicht. Beim Stehen erscheint allerdings eine schwache Opalisirung, welche beim Kochen zunimmt, aber selbst bei längerem Kochen und Schütteln keine Gestalt von Niederschlag annimmt, bevor man die Flüssigkeit durch etwas verdünnte Schwefelsäure ansäuert. Nach Kochen mit Natron, wo die gelbe Lösung farblos wird, giebt sie aber auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure sofort käsiges Jodsilber.

0,5333 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2834 Grm. AgJ.

	Rechnung.		Gefunden.
2 J	254	28,93	28,82

Jodopurpureorhodium-Siliciumfluorid,
$J_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . 2 SiF_6$.

Wird leicht erhalten beim Einfiltriren der lauwarmen Lösung des Jodochlorids in kalte, starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure und wie die Bromoverbindung gereinigt. Stark glänzende, hell chromgelbe Blätter von der S. 473 beschrie-

benen Gestalt. Wasserfrei. Fast völlig unlöslich in kaltem Wasser. Geht mit kalter halbverdünnter Salzsäure leicht in Jodochlorid über.

0,3141 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0712 Grm. Rh, welches beim Behandeln mit Flusssäure sein Gewicht nicht änderte.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	22,54	22,67

Jodopurpureorhodium-Platinjodid, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].2PtJ_6$.

Scheidet sich bei Fällung des Jodochlorids oder des Jodonitrats oder des Jodojodids mit Calciumplatinjodid als schwarzer Niederschlag ab, der aus sehr kleinen Krystallaggregaten besteht (vergl. S. 473) und in Wasser oder Weingeist ganz unlöslich ist. Aus 1,50 Grm. Jodonitrat wurden sehr leicht 4,32 Grm. des Doppelsalzes erhalten (Rechn. 4,35). Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°.

0,3137 Grm. (bei 100° getr.) ergaben 0,0783 Grm. Rh + Pt, woraus sich, wie S. 457 u. 468, sowohl der Rhodium- wie der Platingehalt berechnen lassen.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	8,10	8,24
2 Pt	390	15,33	15,14

Jodopurpureorhodiumsulfat.

a. Gewässertes normales, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].2SO_4, 6H_2O$. — Beim Zusammenreiben von 3,6 Grm. reinem gefälltem Jodochlorid mit 10 Grm. conc. Schwefelsäure entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und entsteht eine dünne pflasterähnliche, orangegelbe Masse. Nach dem Entweichen des Chlorwasserstoffs wird letztere in 40 Ccm. kalten Wassers fast klar gelöst. Die filtrirte Lösung scheidet auch bei mehrstündigem Stehen keine Krystalle (etwa von einem sauren Salze) ab, auch bei freiwilligem Verdunsten einer Probe auf der Glasplatte tritt keine Krystallbildung ein. Eine andere Probe mit einem Tropfen Weingeist versetzt scheidet sofort Krystalle ab. Versetzt man jetzt die Hauptflüssigkeit mit 1 Ccm. Weingeist (von 95% Tr.) und bringt die aus der

Probe abgeschiedenen Krystalle in die Flüssigkeit, so scheidet sich im Verlaufe von 24 Stunden eine reichliche Menge ziemlich grosser orangegelber Krystalle ab, welche mit Weingeist gespült werden, bis derselbe völlig neutral reagirt, und an der Luft zu trocknen sind. So erhält man das Salz a. Bei Zusatz von etwas mehr Weingeist zur Mutterlauge wird etwas mehr desselben Salzes (Analyse 2) gewonnen. — Verwittert nicht an der Luft, sondern neben Vitriolöl oder bei 100°, wo alles Wasser entweicht. Verwittert ebenfalls beim Kochen mit Wasser, welches ziemlich schwierig löst (mit neutraler Reaction). Die heiss gesättigte Lösung giebt sogleich einen Niederschlag mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure in der gewöhnlichen Gestalt, die kalt gesättigte wird vollständig durch Jodkalium gefällt. Mit Jod in Jodkalium giebt die ursprünglich saure Lösung kein Perjodidsulfat, wie es mit dem Chlorosulfat der Fall ist (S. 458), sondern nur Jodojodid, offenbar wegen der Schwerlöslichkeit des letzteren Salzes in Jodkalium und Jodwasserstoffsäure.

0,4982 Grm. (an der Luft getr.) verloren bei 100° in 24 Stunden 0,0581 Grm. Wasser und ergaben 0,1104 Grm. Rh.

0,3027 Grm. (desgl.) verloren auf dieselbe Weise 0,0345 Grm. und lieferten, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,1519 Grm. AgJ.

b. Wasserfreies normales, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].2SO_4$. — Die Mutterlauge von a wurde mit viel Weingeist gefällt, der gelbe Niederschlag mit Weingeist säurefrei gewaschen, in heissem Wasser gelöst und die warme Lösung mit etwas Weingeist versetzt. Beim Stehen scheiden sich dann diamantglänzende, orangegelbe Blätter ab von einem wasserfreien Salze, welches weder neben Vitriolöl noch bei 100° an Gewicht verlor, beim Erhitzen über der Lampe etwas decrepitirte, dessen Lösung aber die Reactionen des normalen Jodosulfats zeigte. Die Blätter waren quadratisch, oftmals mit abgeschnittenen Ecken. Das wasserfreie Chloropurpureokobaltsulfat krystallisirt in (möglicher Weise quadratischen) Octaëdern.[1])

0,3278 Grm. (bei 100°) ergaben 0,0815 Grm. Rhodium.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 215.

a.	Rechnung.		Gefunden.		b.	Rechnung.		Gefunden.
2 J	254	27,31	—	27,09	2 J	254	30,90	—
10 NH_3	170	18,28	—	—	10 NH_3	170	20,68	—
2 Rh	206	22,15	22,16	—	2 Rh	206	25,06	24,80
2 SO_4	192	20,65	—	—	2 SO_4	192	23,36	—
6 H_2O	108	11,61	11,66	11,40		822	100,00	
	930	100,00						

Während somit die normalen Chlorosulfate von Kobalt, Chrom und Rhodium 4 H_2O enthalten, enthält das gewässerte Jodosulfat von Rhodium 6 H_2O, gleichwie das gewässerte normale Bromosulfat der Kobaltreihe.[1])

IV. Ueber die Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze.

Um der Frage, ob die Ammoniakverbindungen der hexavalenten Metalldoppelatome als primär oder, was vor der Hand allerdings möglich wäre, als secundär oder sogar als tertiär aufzufassen seien[2]), etwas näher zu treten, habe ich versucht aus Pyridin und Rhodiumchlorid ähnliche Verbindungen darzustellen. Diese Versuche sollen weiter ausgeführt werden, aber ich kann doch jetzt schon eine solche Reihe Verbindungen beschreiben, welche, weil sie statt des Ammoniaks das tertiäre Pyridin enthalten, nur primär sein können. Sie bieten auch in anderen Beziehungen verschiedenes theoretisches Interesse dar, Betrachtungen hierüber werde ich aber lieber bis auf eine spätere Gelegenheit aufschieben.

Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid, $Cl_4 . [Rh_2, 8 C_5H_5N] . Cl_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Rhodiumzink (aus reinem Rhodium, durch Reduction von Chloropurpureorhodiumchlorid gewonnen, und chemisch reinem Zink, von Johnson, Matthey u. Co. bezogen, dargestellt) in Königswasser gelöst, die Lösung in dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand, um noch vorhandene Salpeter-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 65.
[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **25**, 430.

säure zu entfernen mit Salzsäure übergossen und wieder zur Trockne gebracht. Die Lösung des Rückstandes im Wasser, welche somit Zink- und Rhodiumchlorid enthält, wird mit etwa 20 Mol. Pyridin auf je 2 At. Rhodium auf einmal versetzt. Bei dieser Pyridinmenge bleibt die Lösung klar (bei weniger entsteht reichlicher Niederschlag) und anscheinend unverändert. Beim Erhitzen wird sie aber gelb und nach etwa zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem mit einem Uhrglase bedeckten Kolben, scheidet sie beim Erkalten eine reichliche Menge gelber glänzender Prismen und Blätter des hier zu beschreibenden Salzes ab. Man versetzt mit etwa 1 Volumen conc. Salzsäure, wobei sich eine weitere Menge desselben (durch Analyse festgestellt) Salzes ausscheidet. Nach völligem Erkalten werden die Krystalle abfiltrirt, mit halbverdünnter Salzsäure, welche nicht löst, gewaschen, um salzsaures Pyridin und Chlorzink zu entfernen, dann einmal mit Wasser, um den grössten Theil der freien Salzsäure wegzuschaffen, und schliesslich aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim ruhigen Erkalten gesteht die Lösung zu einem Magma von flachen, glänzenden, schön hellgelben, oft centimeterlangen Nadeln (unter dem Mikroskope dünne rhombische Tafeln von 64°). Dieselben werden auf einem Bunsen'schen Filter mit Bimsteinplatte von der Mutterlauge befreit, dann ein Paar Mal mit einer kalt gesättigten Lösung des Salzes gedeckt, mittelst trockner Luft trocken gesogen und schliesslich bei 100° getrocknet, wo sie ihren Glanz behalten. Aus 2,5 Grm. reinem Rhodium wurden 11,5, aus 2 Grm. Rhodium bei einem anderen Versuche 8,9 Grm. reines Salz erhalten, somit gegen 90 Proc. der berechneten Menge.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu schwarzem Oele, das bei vorsichtigem Glühen weisses Rhodium hinterlässt, welch' letzteres jedoch für die Analyse in Wasserstoff und Kohlensäure geglüht werden muss. In kaltem Wasser löst sich das Salz ziemlich schwer, in Weingeist leicht, in Aether nicht, in kalter Salzsäure nicht, aus heisser, auch concentrirter, kann es unverändert umkrystallisirt werden.

0,3277 Grm. (bei 100° getr.) gaben 0,0639 Grm. Rh.

0,4865 Grm. (desgl.) lieferten 0,0950 Grm. Rh.

0,3490 Grm. (desgl.) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,0685 Grm. Rh und 0,2853 Grm. AgCl.

0,4408 Grm. (desgl.) gaben 42 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 20° und 762 Mm. Druck.

	Rechnung.		Gefunden.		
40 C	480	45,67	—	—	—
40 H	40	3,81	—	—	—
8 N	112	10,66	—	10,88	—
2 Rh	206	19,60	19,50	19,53	19,57
6 Cl	213	20,26	—	—	20,22
$Cl_4.[Rh_2,8C_5H_5N].Cl_2$	1051	100,00			

Aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung fällen verdünnte Salpeter-, Salz-, Bromwasserstoffsäure sowie Jodkalium sogleich das entspreshende Dichloronitrat u. s. w. Selbst ein einzelner Tropfen jener Reagentien bringt einen Niederschlag hervor. Sämmtliche Fällungen bilden hellgelbe, glänzende Nadeln. Bei dem Nitrat erscheinen dieselben unter dem Mikroskop gewöhnlich dünn, bei dem Chlorid und Bromid als dünne rhombische, bei dem Jodid als rhomboidale Tafeln. Auch verdünnte Schwefelsäure sowie Fluorsiliciumwasserstoffsäure geben nach einigem Stehen Fällungen von ganz ähnlicher Gestalt. Quecksilberchlorid fällt gelblichweiss, voluminös krystallinisch, gewöhnlich gesteht das Gemisch (unter dem Mikroskop stundenglasähnliche Gestalten, nur bei starker Vergrösserung erkennbar). Ferridcyankalium fällt reichlich, gelb, krystallinisch (unter dem Mikroskop vielerlei Aggregate dünner, fast quadratischer Tafeln); Wasserstoffplatinchlorid chamoisgelb (unter dem Mikroskop unregelmässig ausgebildete, vielfach verwachsene dünne Tafeln); Goldchlorid sehr reichlich, schwefelgelb, käsig (selbst bei 500 facher Vergrösserung kaum krystallinisch); chromsaures Kali gelb, krystallinisch, unvollständig; dichromsaures Kali reichlich, orangegelb, selbst bei 500 facher Vergrösserung nicht deutlich krystallinisch; dithionsaures Natron unvollständig, fast farblos, seidenglänzend (unter dem Mikroskop dünne rhombische Tafeln); Rhodankalium weiss, voluminös, kaum krystallinisch (verliert beim

Stehen bedeutend an Volum und bildet dann mikroskopische Nadeln).

Von besonderer Bedeutung in Bezug auf die Constitution dieser Salze ist das Verhalten des Chlorids gegen Silbersalze und Silberoxyd.

Beim Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd und verdünnter Salpetersäure scheiden sich in gelinder Wärme nur 2 At. Chlor als Chlorsilber ab, und selbst in der Hitze wenig mehr.

0,4507 Grm. Chlorid (bei 100° getr.) wurden in etwa 150 Ccm. Wasser gelöst, mit 8 Mol. $AgNO_3$ und mit verdünnter Salpetersäure versetzt und auf etwa 50° erwärmt; in der Kälte setzt sich der Niederschlag (ein Gemenge von Chlorsilber und dem Dichloronitrat) nur schlecht ab. Der Niederschlag, zuerst mit kaltem reinen, dann mit durch Salpetersäure schwach angesäuertem, zuletzt mit heissem reinem Wasser gewaschen, enthielt 0,1239 Grm. AgCl = 6,80 Proc. Chlor (2 At. = 6,77 Proc.).

0,3912 Grm. (desgl.) auf dieselbe Weise behandelt, nur wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlage vor dem Filtriren eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, lieferten 0,1188 Grm. AgCl = 7,51 Proc. Cl = 2,22 At.

Beim Zusammenreiben des Chlorids mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd und mit Wasser entsteht ein gelbes, stark alkalisches Filtrat, welches Dichlorotetrapyridinrhodiumhydrat enthält. Dasselbe zieht Kohlensäure aus der Luft an, treibt, schon in der Kälte, Ammoniak aus Ammoniaksalzen, fällt Magnesiahydrat aus Magnesiumsalzen u. s. w. Mit Säuren liefert es Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze in deren gewöhnlicher Gestalt. Die Lösung des Hydrats verträgt kürzeres Erhitzen auf 100° ohne namhafte Zersetzung. Bei stundenlangem Erhitzen tritt allmählich geringe Zersetzung ein, durch schwachen Pyridingeruch erkennbar; der weit grössere Theil des Hydrats bleibt jedoch auch dann unzersetzt und liefert nach wie vor Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze. Roseosalze darzustellen gelingt somit nicht. Wird dem Gemenge von Chlorsilber und Silberoxyd das letztere durch verdünnte Salpetersäure entzogen, so bleiben 2 Mol. AgCl auf je ein Mol. angewandten Chlorids.

1,0452 Grm. Chlorid (bei 100° getr.) gaben so 0,2899 Grm. AgCl = 6,86 Proc. Cl (2 At. Cl = 6,77).

0,9863 Grm. Chlorid (desgl.) lieferten auf dieselbe Weise 0,2708 Grm. AgCl = 2,02 Mol. Das alkalische Filtrat (die letzten, sehr verdünnten Waschwässer nicht mitgenommen) wurde 15 Minuten in siedendem Wasser erhitzt und dann wieder mit Silberoxyd behandelt. Nach Auflösen des Silberoxyds blieben aber nur Spuren von Chlorsilber. Das neue alkalische Filtrat wurde dann zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, wo sich ein schwacher Pyridingeruch einstellte, und nach freiwilligem Erkalten wieder mit überschüssigem Silberoxyd längere Zeit geschüttelt. Nach Filtriren, Auswaschen und Auflösen des Silberoxyds in Salpetersäure blieben nach den beiden letzten Behandelungen im Ganzen 0,0542 Grm. AgCl = 0,42 Mol. auf je 1 Mol. ursprünglich angewandten Chlorids. Aus dem alkalischen Filtrat von der letzten Behandlung mit Silberoxyd wurde durch halbverdünnte Salpetersäure das Dichlornitrat gefällt und dasselbe nach einmaligem Waschen mit Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt. Von dem so dargestellten Salze ergaben

0,3549 Grm. (bei 100° getr.) nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,0661 Grm. Rh und 0,1914 Grm. AgCl = 18,63 Proc. Rh und 13,00 Proc. Cl (Rechn. 18,66 und 12,86 Proc.).

Das Chlorid löst sich in siedendem Natron unzersetzt und scheidet sich beim Uebersättigen mit Salzsäure unverändert wieder ab. Bei längerem Kochen mit Natron tritt jedoch tiefere Zersetzung, durch Pyridingeruch angezeigt, ein. Mit reichlichem Ammon auf dem Wasserbade erhitzt wird das Chlorid sehr schnell zersetzt: starker Pyridingeruch tritt hervor, während der Ammoniakgeruch verschwindet oder richtiger von dem Pyridingeruch verdeckt wird. Erhitzt man etwa eine Stunde mit reichlichem Ammon, übersättigt stark mit Salzsäure und erhitzt wieder, so scheidet sich Chloropurpureorhodiumchlorid in reichlicher Menge ab, durch alle Reactionen zu identificiren und vom gewöhnlichen Rhodiumgehalt (gef. 34,82 Proc.; Rechn. 34,97).

Mit conc. Schwefelsäure zusammengerieben verliert das Chlorid nur 2 At. Chlor als Chlorwasserstoff (vergl. unten).

Dichloronitrat, $Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].2NO_3$, wird leicht erhalten beim Einfiltriren der Lösung des Chlorids in halbverdünnte Salpetersäure. Der hellgelbe, krystallinische Niederschlag wird zuerst mit verdünnter Salpetersäure, um die Salzsäure, dann einmal mit Wasser gewaschen, um den

grössten Theil der Salpetersäure zu entfernen, aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt, auf Bunsen's Filter trocken gesogen, ein paar Mal mit kaltem Wasser gewaschen, trocken gesogen, neben Vitriolöl und schliesslich bei 100° getrocknet, wo das Salz den Glanz behält. Es enthält Salpetersäure, durch Schwefelsäure und Indigo leicht nachzuweisen. — Beim Erhitzen verhält es sich etwa wie das Chlorid, besonders zeigt es keine namhafte Feuerscheinung. Löst sich im Wasser schwieriger als das Chlorid, in Weingeist leicht, in halbverdünnter Salpetersäure nicht. Die wässrige Lösung reagirt völlig neutral und giebt wesentlich dieselben Reactionen wie das Chlorid, u. a. wird durch Salzsäure das Chlorid gefällt. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht keine Fällung, selbst nach Ansäuerung mit Salpetersäure und längerem Kochen erscheint nur eine kaum sichtbare Opalisirung.

0,3673 Grm. (bei 100° getr., wo die neben Vitriolöl getrocknete Substanz nur 0,29 Proc. verloren hatte) lieferten 0,0688 Grm. Rh.

0,4631 Grm. (desgl.) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,0868 Grm. Rh und 0,2420 Grm. AgCl.

0,3097 Grm. (desgl.) lieferten 35,0 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 19° und 766 Mm. Bar.

	Rechnung.		Gefunden.		
10 N	140	12,68	—	—	12,92
40 C	480	43,48	—	—	—
40 H	40	3,62	—	—	—
6 O	96	8,70	—	—	—
2 Rh	206	18,66	18,73	18,74	—
4 Cl	142	12,86	—	12,71	—
$Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].2NO_3$	1104	100,00			

Dichlorobromid, $Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].Br_2$. Wird ganz wie das Nitrat dargestellt, nur mit Anwendung verdünnter Bromwasserstoffsäure. Dem Chlorid vollständig ähnlich, auch unter dem Mikroskop.

0,3741 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,0680 Grm. Rh und 0,3111 Grm. Ag(Cl, Br), welche in 0,2813 Grm. AgCl verwandelt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.
$8\,C_5N_5N$	632	55,44	—
2 Rh	206	18,07	18,17
4 Cl	142	12,45	12,25
2 Br	160	14,04	14,32
$Cl_4.[Rh_2, 8\,C_5H_5N].Br_2$	1140	100,00	

Dichlorosulfat, $Cl_4.[Rh_2, 8\,C_5H_5N].SO_4$. — Wird aus der gesättigten wässrigen Chloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. — Reibt man 4 Grm. Chlorid mit 12 Grm. conc. Schwefelsäure zusammen, so löst sich unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung ersteres zum gelben Oel. Verdünnt man, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, mit etwa 75 Ccm. warmem Wasser, so löst sich der krystallinische Niederschlag, der sogleich nach Zusatz von Wasser entsteht, vollständig zur hellgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Magma von dünnen rhombischen, hellgelben, glänzenden Blättern gesteht. Dieselben werden trocken gesogen, ein Paar Mal mit eiskaltem Wasser gewaschen, aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt, und können nun durch Trockensaugen, Waschen mit wenig Wasser, und Pressen zwischen Papier fast, aber nicht vollständig von freier Säure befreit werden. Die wässerige Lösung — das Salz löst sich leichter als das Chlorid, so dass die Reinigung mit grossem Verlust verbunden ist — reagirt, obwohl ganz schwach, sauer, die Analyse zeigt jedoch, dass das Salz normal ist. Gegen Silbersalze verhält sich die Lösung wie die des Nitrats, sonst giebt sie dieselben Reactionen wie die des Chlorids.

0,8394 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach Schmelzen mit 7 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter 0,1604 Grm. Rh. Der wässerige Auszug wurde zu 500 Ccm. aufgefüllt. 300 Ccm. lieferten 0,2628 Grm. AgCl, 200 Ccm. ergaben, nach gehöriger Behandlung, 0,0758 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	19,15	19,11
4 Cl	142	13,11	12,94
SO_3	80	7,44	7,98

Dichlorotetrapyridinrhodium - Platinchlorid, $Cl_4.[Rh_2, 8\,C_5H_5N].PtCl_6$. Beim Einfiltriren der gesättig-

ten Chloridlösung in überschüssiges Natriumplatinchlorid entsteht sofort ein seidenglänzender, chamoisgefärbter Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen, gewöhnlich unregelmässig ausgebildeten und oftmals vielfach verwachsenen Tafeln bestehend zeigt. Das Salz wird zuerst mit kaltem Wasser, worin es sehr schwer löslich, dann mit Weingeist, worin es fast ganz unlöslich ist, gewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 100° getrocknet, wo es seinen Glanz behält. Schmilzt beim Erhitzen, so das beim Glühen des Salzes für sich viel Vorsicht nöthig ist. Kalte verdünnte Salzsäure scheint nicht anzugreifen, kochende löst dagegen; beim Erkalten scheidet sich dann das Dichlorochlorid in bekannter Gestalt ab, während Wasserstoffplatinchlorid gelöst bleibt.

0,2972 Grm. (bei 100° getr.) gaben 0,0863 Grm. Rh + Pt.

0,4834 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,1403 Grm. Rh + Pt und 0,5015 Grm. AgCl.

	Rechnung.		Gefunden.	
$8\,C_5H_5N$	632	45,53	—	—
$2\,Rh$	206	14,84	14,77	14,78
Pt	195	14,05	14,26	14,25
$10\,Cl$	355	25,58	—	25,64
$Cl_4 . [Rh_2, 8\,C_5H_5N] . PtCl_6$	1388	100,00		

Aus dem übereinstimmenden Verhalten des Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorids gegen Silbersalze, Silberoxyd und Wasser, verdünnte Salpeter- und Bromwasserstoffsäure, conc. Schwefelsäure und schliesslich Natriumplatinchlorid folgt somit zweifellos eine Constitution, die durch die Formel

$$Cl_4 . Rh_2 . \begin{matrix} C_5H_5N . C_5H_5N . C_5H_5N . C_5H_5N . Cl \\ C_5H_5N . C_5H_5N . C_5H_5N . C_5H_5N . Cl \end{matrix}$$

verdeutlicht werden kann. Hier, wo von einer secundären oder tertiären Verbindung keine Rede sein kann, haben wir folglich ein unzweideutiges Beispiel von der normalen Homologie des pentavalenten Stickstoffs in demselben Sinne wie wir bei dem tetravalenten Kohlenstoff solche Verbindungen normal homolog nennen, die sich aus den normalen Paraffinen durch identische Substitution ableiten. Wie wir aber beim Kohlenstoff auch von modificirter Homologie

sprechen — oder wie sie Kolbe Isologie genannt hat — z. B. zwischen Aethylalkohol und den Carbinolen, so ist es allerdings auch möglich, dass bei den Metallammoniakverbindungen eine solche Isologie vorkommt, welcher dann secundäre und tertiäre Verbindungen entsprechen würden. Wie wir aber, um secundäre und tertiäre Kohlenstoffverbindungen anzunehmen, besondere Beweise verlangen, so kommt hier, wo noch gar kein Beispiel einer solchen Stickstoffverbindung vorliegt — die Hydrazine sind in diesem Zusammenhange nicht beweiskräftig — das onus probandi denjenigen zu, welche eine solche Constitution für die Metallammoniakverbindungen behaupten wollen.

V. Vorläufige Versuche über das Atomgewicht des Rhodiums.

Schon 1814 hatte Berzelius[1]) versucht mittelst einer kleinen, von Wollaston übersandten Menge Rhodiums das Atomgewicht dieses Metalls zu bestimmen, der Versuch war aber, wie er selbst[2]) später erläutert, als auf unrichtigen Voraussetzungen fussend, mislungen. 1825 versuchte Th. Thomson[3]) durch Analyse des von Wollaston bereiteten Natriumrhodiumchlorids das Atomgewicht des Rhodiums festzustellen. Er fand im Salze 19,1 Proc. Rhodium und 31,44 Proc. Wasser. Durch die sicherste Berechnungsweise, aus dem wasserfreien Salz und dem gefundenen Rhodium, ergiebt sich hieraus Rh = 110,9. Dagegen musste Thomson's Versuch, das Rhodiumoxydhydrat aus dem Salze mittelst Ammon abzuscheiden, zu trocknen und als wasserfreies Oxyd zu wägen, nothwendig scheitern; indessen ist es eben die so erhaltene Zahl, bei welcher Thomson sich beruhigt. 1828 endlich bestimmte Berzelius[4]) die Zahl mit grosser Annäherung

---

[1]) Thomson's Ann. of philos. 3; Schw. 22, 317.

[2]) K. Vetensk. Akad. Handl. 1828, S. 36.

[3]) An attempt to etablish the first principles of chemistry. London 1825, 1, 460.

[4]) K. Vetensk. Acad. Handl. 1828, S. 21—22.

richtig durch die Analyse des Kaliumrhodiumchlorids, $4KCl, Rh_2Cl_6$. Von diesem, in Chlor geglühten wasserfreien Salze führte er zwei Analysen aus:

3,146 Grm. verloren beim Erhitzen in Wasserstoff 0,930 Grm. Chlor und liessen ein Gemenge von Rhodium und Chlorkalium zurück, in welchem nach Auswaschen des Chlorkaliums 0,912 Grm. Rhodium gefunden wurden.

1,3 Grm. verloren auf dieselbe Weise 0,3655 Grm. Chlor und lieferten 0,358 Grm. Rhodium.

In der letzteren Angabe findet sich nun ein offenbarer Druckfehler, nämlich 1,3, welche Zahl auch in die deutsche Originalausgabe der Abhandlung[1]) übergegangen ist. Hier stehen ausserdem 0,3635 Grm. Chlor, während die schwedische Abhandlung 0,3655 hat. Da Berzelius aber zugleich die Procentzahlen anführt, findet man durch Rechnung, dass die Zahl 0,3655 die richtige ist, und dass es statt 1,3 Grm. Substanz 1,2365 heissen soll.

Aus der ersteren Analyse berechnet sich nun (mit Clarke's Atomgewichten O = 16, Cl = 35,451, K = 39,109) 1) aus dem angewandten Salz und dem gefundenen Rhodium Rh = 104,29; 2) aus dem ausgetriebenen Chlor und dem gefundenen Rhodium Rh = 104,29.

Aus der zweiten Analyse berechnet sich auf dieselbe Weise 1) Rh = 104,11 2) Rh = 104,74. Im Mittel somit Rh = 104,36.

In seinen zahlreichen Analysen von Rhodiumsalzen setzt Claus Rh = 104,4, ohne jedoch Versuche mit dem Ziel, das Atomgewicht zu bestimmen, angestellt zu haben.

Schon oben habe ich hervorgehoben, dass das Chloropurpureorhodiumchlorid und die entsprechende Bromverbindung durch ihre ungemeine Beständigkeit gegen Reagentien sich mit grosser Garantie für Reinheit darstellen lassen. Weil ihr Rhodiumgehalt nun auch mit grosser Schärfe durch einfaches Glühen zuerst an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure gefunden werden kann, und weil sie ausser Rhodium nur Elemente halten, deren Atomgewichte zu den am sichersten festgestellten gehören, so habe ich versucht, durch Analyse jener Salze vorläufig das Rhodiumatom zu bestimmen, um so mehr als Bunsen[2]) Zweifel ausgesprochen

---

[1]) Pogg. Ann. **13**, 441.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 266.

hat, ob das bisher für reines Rhodium gehaltene Metall nicht noch erhebliche Mengen Iridium enthalten hat.

1) 3,5180 Grm. Chlorochlorid (gefällt; bei 100° 24 Stunden getr.) ergaben 1,2310 Grm. Rh = 34,99 Proc. Das Salz wurde aus Rhodium von Analysen verschiedener Chloropurpureorhodiumsalze durch Schmelzen mit chemisch reinem Zink u. s. w. dargestellt.

2) 2,1507 Grm. (desgl.) gaben 0,7517 Grm. Rhodium = 34,95 Proc. Zur Darstellung des Chlorochlorids wurde das Rhodium von (1) bei Behandlung mit Chlorbarium und Chlor nach Bunsen[1]) in Bariumrhodiumchlorid übergeführt, dasselbe genau nach Bunsen's Verfahren zuerst in schwefligsaures, dann in schwefelsaures Rhodiumoxydnatron verwandelt. Letzteres wurde stark geglüht, das schwefelsaure Natron mit siedendem Wasser ausgezogen, das rückständige Rhodium und Rhodiumoxyd in Wasserstoff nnd Kohlensäure geglüht, dann mit chemisch reinem Zink geschmolzen u. s. w.

3) Etwa 3 Grm. reines gefälltes Chlorochlorid wurden mit halbverdünnter Salzsäure erwärmt, zu dem Gemisch in Antheilen 8 Grm. reines Kaliumchlorat gesetzt und das Ganze erhitzt, bis aller Chlorgeruch verschwunden. Nach dem Erkalten, Decantation der obenstehenden Flüssigkeit und Waschen mit halbverdünnter Salzsäure wurde das Salz bis auf ein paar Mgrm. wieder erhalten. Jetzt wurde das Salz in kochendem ammoniakalischem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirte etwa ein Drittel. Dieses Salz wurde in Wasser gelöst und durch Einfiltriren in Salzsäure gefällt. Dasselbe wurde unter (a) analysirt. Die Mutterlauge von den Krystallen wurde unmittelbar durch Kochen mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und durch Einfiltriren in Salzsäure wieder abgeschieden. Letzteres Salz wurde unter (b) analysirt.

a. 0,9091 Grm. (24 Stunden bei 100° getr.) gaben 0,3182 Grm. Rh = 35,00 Proc.

b. 1,9889 Grm. (desgl.) lieferten 0,6960 Grm. Rh = 34,99 Proc.

Das Mittel von diesen vier Versuchen, 34,985, giebt (mit Clarke's Atomgewichten H = 1,0023, N = 14,029, Cl = 35,451) Rh = 103,06 (Max. 103,14, Min. 102,92).

4) Reines, zweimal mit Bromwasserstoffsäure gefälltes Bromobromid wurde mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure und auf je 1 Grm. Salz etwa 15 Grm. chlorfreiem Brom erhitzt, bis alles freies Brom verschwunden war. Nach Verdünnen, Filtriren, Auswaschen mit Weingeist und Trocknen zuerst neben Vitriolöl, dann bei 100° hatten etwa 1,3 Grm. Salz bei dieser Behandlung nur 2 Mgrm. an Gewicht verloren. Von dem so behandelten Salze lieferten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 276.

1,2736 Grm. (24 Stdn. bei 100° getr.) 0,3065 Grm. Rh. Hieraus folgt mit Clarke's oben genannten Zahlen und mit Br = 79,951 : Rh = 103,01.

Bei allen diesen Versuchen wurde das gewogene Salz in einer gewogenen Menge Filtrirpapier eingewickelt, um Verlust durch Verstäubung vorzubeugen. Das Filtrirpapier hinterliess auf je 100 Mgrm. 0,15 Mgrm. Asche. Diese Aschenmengen sind bei den obigen Versuchen in Abzug gebracht.

5) 1,2675 Grm. Bromobromid (zweimal gefälltes, dann umkrystallisirtes Salz, wieder gefällt, mit Weingeist gewaschen und bei 100° 24 Stunden getrocknet) lieferten nach Kochen mit 15 Ccm. normalem Natron, dann Neutralisiren mit 15 Ccm. normaler Salpetersäure, Verdünnen, Zusetzen von Silbersalpeter, Uebersättigen mit Salpetersäure, Stehen, sehr sorgfältigem Auswaschen mit kaltem und erst zuletzt mit heissem Wasser 1,6683 Grm. Bromsilber, indem die Filterasche mit der geringen, an dem Filter haftenden Menge Bromsilber (etwa 3 Mgrm.) in Chlor geglüht und aus dem gebildeten Chlorsilber das ursprüngliche Bromsilber berechnet wurde.

Aus dem angewandten Salz und dem gefundenen Bromsilber berechnet sich (mit Silber = 107,923) Rh = 103,18; aus dem in (5) gefundenen Bromsilber und dem in (4) erhaltenen Rhodium berechnet sich Rh = 103,05.

Durch diese übereinstimmenden Versuche glaube ich sicher annehmen zu dürfen, dass die Zahl 103 für das Rhodiumatom der Wahrheit sehr nahe kommt, um so mehr als die zahlreichen, in den früheren Abschnitten angeführten Analysen damit überraschend gut stimmen. Indessen wird die Untersuchung auch über diesen Punkt fortgesetzt.

Bevor ich diese erste Abtheilung meiner Studien über die Rhodiumammoniakverbindungen abschliesse, ist es mir eine angenehme Pflicht der Direction des Carlsbergfonds meinen Dank abzustatten für die Liberalität, mit welcher Sie mich in den Stand gesetzt hat, die Untersuchung so eingehend ausführen zu können.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, den 5. Mai 1883.

Was ist Isatin?

von

H. Kolbe.

Was ist Isatin? Zu welcher Körperklasse gehört dasselbe, welche sind seine näheren Bestandtheile, welche Functionen haben diese in der Verbindung, und wie haben wir uns dieselben zum Molekül: Isatin vereinigt zu denken?

Auf diese Fragen ist noch immer keine verständliche, befriedigende Antwort gegeben.

Die sehr bemerkenswerthe Bildungsweise des Isatins aus Isatinsäure durch Abspaltung von Wasser, von welcher man hoffen durfte, dass sie über die Constitution des Isatins Aufschluss geben werde, zumal nachdem erkannt war, dass die Isatinsäure nichts anderes, als Amidobenzoylcarbonsäure ist, hat bei den Strukturchemikern keinen fruchttragenden Boden gefunden. Baeyer, welchem der Gegenstand am nächsten lag, hat weiter Nichts darüber zu sagen gewusst, als das grosse, gelassen ausgesprochene, von ihm selbst nicht begriffene Wort: „Das Isatin ist ein inneres Anhydrid“; er hat diesen Ausspruch dann noch mit einem Formelbilde decorirt, welches so aussieht:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO - CO \\ \diagdown NH \end{matrix}$$

Dieses Bild hat hernach einem anderen[1]) weichen müssen, welches einen Strich mehr besitzt, von folgender Gestalt:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO - COH \\ \underline{\quad\quad} N \end{matrix}$$

Warten wir noch ein Weilchen, und Baeyer wird vielleicht finden, dass das Bild ein paar Striche zu viel hat.

Man wird mir nicht zumuthen, dass ich von diesen Formelspielereien weiter Notiz nehme, indem ich mich hier der

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2100.

Aufgabe unterziehe, von meinem Standpunkte aus, von dem Boden exact wissenschaftlicher Principien, über die chemische Constitution des Isatins und verwandter Verbindungen eine Hypothese auszusprechen, und zwar in Worte zu kleiden, weiterhin auch diese Vorstellungen durch Formeln und Gleichungen zu veranschaulichen.

Ich fasse das Ergebniss meiner Speculation über die Constitution des Isatins in den Worten zusammen:

„Isatin ist Stickstoffbenzoyl-Formyl,"

d. h. es ist eine Verbindung von Formyl mit Benzoyl, welches letztere eins seiner Wasserstoffatome durch ein Atom einwerthigen Stickstoffs[1]) ersetzt enthält; ich gebe dieser Vorstellung durch folgende Formel symbolischen Ausdruck:

$$\text{Isatin} = \left(C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \right\} CO\right) . COH \quad \text{(Stickstoffbenzoyl-Formyl).}$$

Ich stelle mir vor, dass, wenn Isatinsäurehydrat in Wasser und Isatin zerfällt, die zwei Wasserstoffatome des Amids es sind, welche mit dem Hydroxylsauerstoffatom des Carboxyls sich zu Wasser vereinigen, und dass dadurch das Carboxyl zu Formyl wird, was folgende Gleichung veranschaulichen mag:

$$\underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} CO . COOH}_{\substack{\text{Amidobenzoylcarbonsäure} \\ \text{(Isatinsäure)}}} - H_2O = \underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \right\} CO . COH.}_{\substack{\text{Stickstoffbenzoyl-Formyl} \\ \text{(Isatin)}}}$$

Der umgekehrte Process geht von Statten, wenn Isatin unter dem Einflusse starker Basen wieder zu Isatinsäure wird. Das Stickstoffatom nimmt dann wieder zwei Atome Wasserstoff auf, bildet damit Amid, und aus dem Formyl, welches sich mit dem Sauerstoff des Wassers vereinigt, wird wieder Carboxyl.

Aehnliche Beziehungen walten ob zwischen Cumarin und Cumarsäure und zwischen noch anderen Verbindungen.

---

[1]) Ich weiss, Kekulé's Dogma von der constanten Valenz spukt noch immer in manchen Köpfen, und hat sich darin so festgesetzt, dass die Annahme einwerthigen Stickstoffs schwer Eingang finden wird.

Es wird viel von der ketonartigen (!) Natur des Isatins geredet, und man hat die Aehnlichkeit mit den Ketonen hauptsächlich darin gefunden, dass das Isatin sich, wie Ketone, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen vereinigen. Diese Fähigkeit widerspricht meines Erachtens nicht der Ansicht, dass das Isatin eine Formylverbindung sei. Haben doch die Formylverbindungen, und speciell die Aldehyde, jene Eigenschaft in noch höherem Maasse, als die Ketone!

Wenn Isatin durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor zu Isatinchlorid wird, so tritt Chlor an die Stelle von Sauerstoff und Wasserstoff des Formyls. Es entsteht aber kein wirkliches Substitutionsprodukt des Formyls, sondern ein neuer Atomcomplex, das dreiwerthige, gechlorte Methin: $\dot{C}Cl$, welches, in Verbindung mit dem unverändert gebliebenen Stickstoffbenzoyl, das zweiwerthige Radical: Stickstoffbenzoyl-Chlormethin erzeugt, wovon zwei Atome, sich absättigend, das Molekül Isatinchlorid geben.

$$\text{Isatinchlorid} = \left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''$$

Dadurch, dass in dem Molekül Isatinchlorid die zwei Atome Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, entsteht das Molekül von Stickstoffbenzoyl-Methin, d. i. Indigblau.

$$\text{Indigblau} = \left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''.$$

Die Oxydation des Indigblaus zu Isatin erklärt sich durch die Annahme, dass das Methin des ersteren aus dem betreffenden Oxydationsmittel Sauerstoff aufnimmt und damit Formyl erzeugt, welches mit dem unverändert gebliebenen Stickstoffbenzoyl das Isatin giebt, was folgende Gleichung ausspricht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''\\\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''\end{matrix}\right\}}_{\text{Indigblau}} + 2O = \underbrace{2\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH\right)}_{\text{Isatin}}.$$

Die Umwandlung des Indigblaus (resp. Isatins) durch Erhitzen mit Kalihydrat in Anthranilsäure, und dann weiter zu Anilin, wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH}_{\text{1/2 Mol. Indigblau}} + 3KOH + H_2O = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}COOK}_{\text{Amidobenzoësäure}} + CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + 4H.$$

Ich stelle mir vor, dass bei diesem Process zugleich eine moleculare Umsetzung der beiden Bestandtheile der Amidobenzoësäure, des Amids und Carboxyls, in dem Sinne von Statten geht, dass aus jener Amidobenzoësäure die isomere Verbindung: carboxylirtes Anilin, Anthranilsäure, wird, im Sinne der Gleichung.

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Amidobenzoësäure}} - \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}H_2N.}_{\text{Anthranilsäure (carboxylirtes Anilin)}}$$

Bei jener Umwandlung des Indigblaus durch Kalihydrat in Amidobenzoësäure assimilirt das Stickstoffatom des Stickstoffphenyls von den disponiblen Wasserstoffatomen zwei, um damit Amidophenyl zu bilden; aus dem Carbonyl wird, durch Hinzutreten von Hydroxyl, Carboxyl, und das Methin wird der Art zerstört, dass kohlensaures Kali und Wasserstoffgas resultiren.

Die von Baeyer unlängst beschriebenen[1]) Substitutionsprodukte des Isatins, welche Brom, Alkoholradicale und Acetyl enthalten, stehen mit meiner Ansicht von der Constitution des Isatins in völligem Einklange, nur gebe ich ihnen eine andere Deutung wie Baeyer. Ich komme in einem meiner nächsten kritischen Gänge darauf zurück.

Die Beziehungen des Isatins zu den drei, durch successive Reductionsprocesse daraus hervorgehenden Produkten, dem sog. Dioxindol, Oxindol und Indol gestalten sich ausser-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2093 ff.

ordentlich einfach, und sind leicht interpretirt, wenn man von der Hypothese ausgeht, dass das Isatin die Formylverbindung von Stickstoffbenzoyl ist, und wenn man die Beziehungen des Benzoyls zum Benzyl (dem phenylirten Methyl) würdigt, welche sich in den zwei Formeln aussprechen:

$$C_6H_5CO \text{ Benzoyl}; \quad C_6H_5CH_2 \text{ Benzyl.}$$

Zwischen dem Stickstoffbenzoyl-Formyl: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$

und dem Stickstoffbenzyl-Formyl: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2.COH$,

dem sogen. Oxindol, steht in der Mitte das Dioxindol, d. h. Stickstoffbenzyl-Formyl, welches eins der beiden Wasserstoffatome in dem Gliede: CH_2 durch ein Atom Hydroxyl substituirt enthält, oder, wenn man will, das Stickstoffbenzoyl-Formyl, dessen Carbonyl-Sauerstoff durch die zwei einwerthigen Radicale: ein Atom Wasserstoff und ein Atom Hydroxyl, substituirt ist, wie die Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}C(H,OH).COH$ ausdrückt.

Demnach fasse ich das Isatin, Dioxindol und Oxindol als analog constituirte Formylverbindungen auf, und drücke ihre rationelle Zusammensetzung durch folgende Formeln aus:

Isatin	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$	Stickstoffbenzoyl-Formyl.
Dioxindol	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}C(H,OH).COH$	Stickstoffoxybenzyl-Formyl.
Oxindol	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2.COH$	Stickstoffbenzyl-Formyl.

Das Indol, welches keinen Sauerstoff enthält, und aus dem Oxindol durch Destillation mit Zinkstaub hervorgeht, betrachte ich als Verbindung des Stickstoffbenzyls mit dem einwerthigen Radical: CH, in welchem der zweiwerthige Kohlenstoff fungirt, was die Formel: $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2\right)'.(\overset{II}{C}H)'$ ausdrückt.

Folgende Zusammenstellung obiger Bezeichnungen und Formeln, welche ich als Ausdrücke meiner Ansichten über die chemische Constitution des Isatins und nahe verwandter Verbindungen gewählt habe, ist bestimmt, den Ueberblick zu erleichtern.

Indol:	$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2\right)'.(\overset{II}{C}H)'$	
Oxindol:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2.COH$	Stickstoffbenzyl-Formyl.
Dioxindol:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}C(H, OH).COH$	Stickstoffoxybenzyl-Formyl.
Isatin:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$	Stickstoffbenzoyl-Formyl.
Isatinsäure:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}CO.COOH$	Amidobenzoyl-Carbonsäure.
Isatinchlorid:	$\left.\begin{matrix}\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''\\\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''\end{matrix}\right\}$	Molekül von Stickstoffbenzoyl-Chlormethin.
Indigblau:	$\left.\begin{matrix}\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''\\\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''\end{matrix}\right\}$	Molekül von Stickstoffbenzoyl-Methin.

Ueber die Constitution des Indigweiss wage ich zur Zeit eine Hypothese nicht auszusprechen.

Nachschrift. — Nachdem Vorstehendes abgesetzt war, und als Prof. v. Meyer die Revision davon gelesen hatte, theilte derselbe mir mit, dass er in dem noch unedirten Schlusshefte des zweiten Bandes seines ausführlichen Lehr- und Handbuches der organischen Chemie eine andere Ansicht über die Constitution des Isatins in den Vordergrund gestellt habe, über welche ich mit seiner Einwilligung hier kurz berichte.

v. Meyer theilt nicht meine Ansicht, dass, wenn beim Uebergange der unbeständigen Amidobenzoyl-Carbonsäure in Isatin das Amid der ersteren seinen Wasserstoff an ein Sauerstoffatom des Carboxyls abgiebt, um damit Wasser zu bilden, der Stickstoff damit zu einem einwerthigen Elemente wird, und als solches die Stelle des vorher durch Amid vertretenen Wasserstoffatoms im Phenylradical einnimmt, was die Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}CO\right)'COOH}_{\text{Amidobenzoylcarbonsäure}} - H_2O = \underbrace{\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\N\end{Bmatrix}CO\right)'COH}_{\text{Stickstoffbenzoyl-Formyl}},$$

sondern dass der Stickstoff fortfahre, im Isatin als dreiwerthiges Element zu fungiren.

Derselbe ist der Meinung, dass es der Sauerstoff des Carbonyls der Isatinsäure sei, welcher sich bei der Bildung des Isatins mit den zwei Wasserstoffatomen des Amids verbinde, und dass Isatin nicht als eine Formylverbindung, wie ich dasselbe interpretirt habe, sondern als Repräsentant einer neuen Classe von Alkoholen aufzufassen sei.

Derselbe ist weiterhin der Ansicht, dass, wie beim Uebergange einer Carbonsäure in den zugehörenden Alkohol das Sauerstoffatom des Carbonyls sich gegen zwei Atome Wasserstoff austauscht, so im vorliegenden Falle der seines Wasserstoffs beraubte dreiwerthige Stickstoff des Amids mit zwei seiner Affinitäten das eliminirte Sauerstoffatom ersetzt, mit der dritten Affinität aber die Stelle des einwerthigen Amids einnimmt, dass hier also das dreiwerthige Stickstoffatom als Copula fungirt, ähnlich wie das zweiwerthige Sauerstoffatom im Aethylenoxyd: $CH_2 . O . CH_2$ zur Hälfte dem einen, zur Hälfte dem anderen Methylen angehört. Beide Fälle unterscheiden sich insofern, als im Aethylenoxyd ein zweiwerthiges, im Isatin ein dreiwerthiges Element die Copula bildet.

Denkt man sich im Aethylenoxyd dessen Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, so resultirt das Molekül Methyl: $CH_2 . O . CH_2 - O + H_2 = CH_3 . CH_3$.

Wenn es gelingt, in gleicher Weise das Stickstoffatom des Isatins durch drei Atome Wasserstoff zu ersetzen, so wird voraussichtlich zunächst der Alkohol der Benzoylcarbonsäure und hieraus durch weitere Substitution der Benzylalkohol hervorgehen. Folgende Formeln sollen die Beziehungen der genannten Verbindungen veranschaulichen:

Benzylcarbonsäure	$(CH_2 . C_6 H_5)' COOH$
Benzoylcarbonsäure	$(CO . C_6 H_5)' COOH$
Amidobenzoylcarbonsäure (Isatinsäure)	$\left(CO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\}\right)' COOH$
Stickstoffbenzoylcarbinol (Isatin)	$CO . C_6 H_4, \overset{'''}{N}, COH$
Stickstoffbenzylcarbinol (Oxindol)	$CH_2 . C_6 H_4, \overset{'''}{N}, COH.$

Die obige Auffassung von der Constitution des Isatins wird leichter verständlich, wenn man an Stelle des Symbols N für den dreiwerthigen Stickstoff die drei kleinen Buchstaben: n n n in die Formel stellt, von denen jeder ein drittel Atom Stickstoff repräsentirt. Die Formel für die Zusammensetzung des Isatins gewinnt dann folgende Gestalt:

Benzoyl-Stickstoff-Carbinol (Isatin) $\left(CO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ n \end{matrix} \right)' . n_2 . COH.\right.$

Wenn diese letztere Hypothese über die Constitution des Isatins die richtige ist, was experimentell unschwer zu eruiren sein wird — und ich verkenne nicht, dass sie vor derjenigen Vorzüge hat, welche ich selbst oben darüber ausgesprochen habe —, so ist uns damit der Ausblick auf eine neue Classe substituirter Alkohole eröffnet, deren Untersuchung reiche Früchte verspricht.

(Fortsetzung im nächsten Hefte, Bd. 28.)

Zur Darstellung von „symmetrischem“ Diphenylharnstoff und von Triphenylguanidin;

von

W. Hentschel.

Die in diesem Journal Bd. 27, S. 39 veröffentlichte Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylcarbonat, veranlasste mich, auch das Verhalten des Natriumäthylats gegen symmetrischen Diphenylharnstoff zu untersuchen.

Verliefen die Umsetzungen in beiden Fällen analog, so war eine Ueberführung des Diphenylharnstoffs in Amidobenzoësäure zu erwarten; es würde hier einer der interessanten Fälle vorliegen, in welchen das Imid ein dem Sauerstoff analoges Verhalten zeigt.

Vorausgeschickt sei, dass auch das carbanilsaure Aethyloxyd in den Kreis dieser Beobachtungen gezogen wurde; der obigen Voraussetzung entsprechend würde auch dieser Körper mit Natriumphenylat Amidobenzoësäure liefern, wie die Nebeneinanderstellung folgender Gleichungen ersichtlich macht.

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5$$

und

$$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COONa\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Indess setzen sich die angeführten Anilinderivate in ganz anderem Sinne um, als die Kohlensäureäther; das carbanilsaure Aethyloxyd liefert bei dieser Einwirkung symmetrischen Diphenylharnstoff, der letztere aber beim Erhitzen mit Natriumäthylat Triphenylguanidin.

Die Umsetzung des carbanilsauren Aethyloxyds entspricht ganz der auch sonst bekannten Neigung dieses Körpers, in phenylirten Harnstoff überzugehen; schon beim Erhitzen desselben treten neben Alkohol geringe Mengen von Diphenylharnstoff auf, glatter gelingt die Ueberführung durch Erhitzen

mit Anilin oder Phosphorsäurehydrid, oder durch Kochen mit conc. Kalilauge[1]).

Beim Destilliren eines Gemenges von Phenolnatrium und carbanilsaurem Aethyloxyd in Gewichtsverhältnissen, welche den Molekulargewichten dieser Körper entsprechen, geht bei etwa 220° reines Phenetol über; zweckmässig wird die Operation im Wasserstoffstrom vorgenommen; man kocht den rückständigen Kuchen mehrmals mit Wasser aus, wobei kohlensaures Natron in Lösung geht, während schöne Prismen von Diphenylharnstoff im Rückstand bleiben; dieselben sind nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein und zeigen den für den sog. symmetrischen Diphenylharnstoff charakteristischen Schmelzpunkt 235°. Man kann sich folgendes Bild von obiger Umsetzung des carbanilsauren Aethyls machen:

$$1)\quad CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{NHC_6H_5} + C_6H_5ONa = C_6H_5OC_2H_5 + CO\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{NHC_6H_5}.$$

$$2)\quad 2\,CO\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{NHC_6H_5} = CO\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_5}{NHC_6H_5} + CO\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{ONa}.$$

Wie Eingangs bemerkt, wurde hieranschliessend der Diphenylharnstoff auf sein Verhalten gegen Natriumäthylat untersucht. In grossem Massstabe habe ich mir diesen Körper nach der Hofmann'schen Vorschrift dargestellt, indess habe ich es sehr zweckmässig gefunden, das Phosgengas nicht auf trocknes, sondern auf in Wasser suspendirtes Anilin einwirken zu lassen. Man schüttelt das Gemenge von Anilin und Wasser zur Einleitung des Prozesses kräftig durch, man kann hiermit in dem Masse nachlassen, als die ausgeschiedenen Krystallnadeln mit den Anilinöltröpfchen einen homogenen Brei bilden; die Einwirkung ist beendet, sobald auch unter der Lupe keine Oeltröpfchen mehr nachzuweisen sind.

Zur Trennung des Diphenylharnstoffes von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Anilin sammelt man den ersteren auf einem Saugtrichter, kocht zur Entfernung geringer Mengen

[1]) Wilm, Wischin, Ann. Chem. Pharm. 147, 160.

anhaftenden Anilinöls mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Da die Löslichkeit des Diphenylharnstoffs in Alkohol indess eine sehr geringe ist, so empfiehlt es sich, bei Verarbeitung grösserer Mengen zu einer anderen Reinigungsmethode zu greifen. Trotz der Angaben von Merz und Weith[1]), nach welchen der Diphenylharnstoff sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Anilin und Triphenylguanidin zersetzen soll, gelingt es nach meinen Erfahrungen, diesen Körper ohne alle Zersetzung etwa bei 260° zu destilliren; das Destillat erstarrt in der Vorlage zu einem krystallinischen Kuchen von unverändertem Schmelzpunkt: 235°; auch bei mehrfachem Destilliren derselben Portion konnte ich keine Veränderung an demselben wahrnehmen. Ich habe mir auch noch die Mühe genommen, den Diphenylharnstoff stundenlang etwa auf 220° zu erhitzen; im Wasserstoffstrome sublimirt derselbe hierbei in langen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln, indess konnte auch hierbei eine Veränderung und Bildung von Anilin nicht beobachtet werden.

Der so gereinigte Diphenylharnstoff wurde mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat zusammengerieben und im Wasserstoffstrome auf 220° erhitzt, hierbei ging ein klares öliges Destillat über, welches bei 180° siedete und die Eigenschaften reinen Anilins besass. Der Retorteninhalt lösste sich, nachdem kein Anilin mehr überging, ohne Rückstand in heisser verdünnter Salzsäure; man kocht denselben zweckmässig mit Wasser auf und giebt die Salzsäure bis zur bleibend sauren Reaction hinzu; es entwickeln sich hierbei Ströme von Kohlensäure; wird nunmehr die Lösung filtrirt und zu dem klaren noch heissen gelblich gefärbten Filtrate etwas reine rauchende Salzsäure hinzugefügt, so erstarrt die gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem dicken Brei grosser gelber oder grauer Krystallplatten von wechselnder Gestalt. Krystallisirt man den Körper zur Reinigung nochmals aus Wasser um, so macht sich auch hierbei nach dem Lösen der Zusatz von conc. Salzsäure erforderlich, da sich der

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 585.

Körper aus wässriger Lösung nur in unbedeutenden geronnenen Massen ausscheidet. Die so erhaltene Verbindung ist salzsaures Triphenylguanidin; es wurde noch die freie Base und das Platindoppelsalz dargestellt.

0,289 Grm. der freien Base lieferten 0,8396 Grm. CO_2, entsprech. 79,2 % C (berechn. 79,44 %), und 0,1622 Grm. H_2O, entspr. 6,24 % H (berechn. 5,96 %).

0,2326 Grm. der freien Base gaben 29,2 Ccm. N bei 745,8 Mm. und 10°, entspr. 14,74 % N, ber. 14,63 %.

Aus 0,2869 Grm. des salzsauren Salzes wurden 0,1179 Grm. AgCl gewonnen, entspr. 10,38 % Cl, ber. 10,39 % Cl.

Endlich lieferten 0,1938 Grm. der Platindoppelverbindung beim Glühen 0,0380 Grm. Platin, entspr. 19,67 % Pt, ber. 19,63 % Pt.

Es folgt aus Gründen, auf die ich noch zurückzukommen werde, dass die Umsetzung des Diphenylharnstoffs in der Weise geschieht, dass sich neben Triphenylguanidin ätherkohlensaures Natron bildet, im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2\,CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa = C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + CO\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Bei Anwendung gleicher Molekulargewichte von Natriumäthylat und Diphenylharnstoff musste das erstere in doppeltem Ueberschuss vorhanden sein; in der That gelang es auch Diphenylharnstoff (2 Mol.) durch 1 Mol. Natriumäthylat fast ohne Rückstand in das Triphenylguanidin überzuführen; da hierbei indess ein Theil des Diphenylharnstoffs aus dem Gemenge herausdestillirt, so ist die Anwendung eines Ueberschusses von Natriumäthylat zu empfehlen; in diesem Falle nähert sich die Ausbeute an Triphenylguanidin der berechneten.

Der Nachweis des nach der oben formulirten Annahme neben Triphenylguanidin zu erwartenden ätherkohlensauren Natrons gelang nicht ohne Weiteres, da ich Anfangs mit rohem, nicht destillirtem Diphenylharnstoff operirte, und dieser nach der Umsetzung einen geschwärzten kohlehaltigen Kuchen hinterliess, aus welchem kein ätherkohlensaures Natron isolirt werden konnte. Ich suchte desshalb den Verlauf der Umsetzung zunächst auf indirectem Wege zu erweisen; nach-

träglich gelang es freilich, bei Anwendung reinen destillirten Diphenylharnstoffs, einen fast farblosen Krystallkuchen zu erhalten, aus welchem sich das Triphenylguanidin durch Aether extrahiren liess, während reines ätherkohlensaures Natron im Rückstand blieb. Der erwähnte indirecte Nachweis bestand darin, dass ein Gemenge von Diphenylharnstoff (2 Mol.) Natriumäthylat (1 Mol.) und Natriumphenylat (1 Mol.) beim Erhitzen neben Alkohol und Anilin Triphenylguanidin und Salicylsäure lieferte; zu diesem Versuche wurde ich durch die Erwägung geführt, dass, wenn sich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylharnstoff wirklich ätherkohlensaures Natron bildete, dieses sich entsprechend früheren Erfahrungen mit Natriumphenylat zu Salicylsäure umsetzen musste.

Wird das innige Gemenge der drei Körper im Oelbade auf über 200° erhitzt, und durch einen Wasserstoffstrom Alkohol und Anilin vollkommen aus dem Gefäss entfernt, so kann aus dem Rückstand beim Aufkochen mit Wasser eine Lösung von salicylsaurem Natron ausgezogen werden; der in Wasser unlösliche Theil des Retorteninhalts löst sich in verdünnter Salzsäure und liefert filtrirt, auf Zusatz von wenig rauchender Salzsäure, die charakteristischen Tafeln von salzsaurem Triphenylguanidin.

Folgende Gleichungen geben ein Bild von den eingetretenen Umlagerungen:

$$1)\quad CO\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa = C\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\N\,C_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 + CO\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

$$2)\quad CO\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Endlich hat sich noch gezeigt, dass Diphenylharnstoff auch beim Schmelzen mit Natronhydrat glatt in Triphenylguanidin und Anilin zerfällt; löst man die Schmelze in heisser verdünnter Salzsäure, so gelingt es, das Guanidinsalz auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure in blendend weissen Platten auszufällen; die Ausbeute ist sehr befriedigend. Die Wirkung des Natronhydrats ist hierbei wohl gleich der des Natriumäthylats, beide wirken dadurch, dass sie Kohlen-

säure entziehen. Bei der leichten Darstellbarkeit des Diphenylharnstoffs dürfte dieses die zweckmässigste Methode zur Gewinnung grösserer Mengen von Triphenylguanidin sein.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum, Dresden im Mai 1883.

Zur Kenntniss der Thymolderivate;

von

August Karl Richter.

Die durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch Carboxyl vom Thymol sich ableitende Säure ist, seit ihrer ersten Darstellung durch Kolbe, nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Ich stellte mir daher die Aufgabe, selbige einem eingehenden Studium zu unterziehen, in erster Linie aber eine ergiebige Darstellungsweise derselben zu ermitteln. Obgleich meine Versuche keinen befriedigenden Abschluss gefunden haben, so sind doch einige bemerkenswerthe Resultate von allgemeinem Interesse erzielt worden.

Kolbe hat die Thymotinsäure nach dem für aromatische Oxysäuren allgemein gültigen Verfahren erhalten, indessen hat derselbe seine, 1874 modificirte Methode, auf das Thymol nicht angewandt; es lag daher für mich nahe genug, letztere für die Darstellung der Thymotinsäure zu verwerthen.

Leitet man Kohlensäure über Thymolnatrium bei der gleichen Temperatur, bei welcher die Bildung der Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure sich vollzieht, so beobachtet man auch hier eine beträchtliche Kohlensäureabsorption, während Thymol entweicht; allein der Rückstand liefert nur Spuren von Thymotinsäure, das heisst: einer bei 118° schmelzenden, in heissem Wasser schwer löslichen, mit Eisenchlorid sich violett färbenden Säure. Zahlreiche Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen unternommen wurden, änderten nicht das Geringste an diesem Resultat.

Mehr zu versprechen schien die jüngst von Hentschel[1]) im hiesigen Laboratorium aufgefundene Reaction, der zufolge Aethylphenyl- und Diphenylcarbonat mit geeigneten Alkalialkoholaten glatt in Salicylsäure übergehen.

Darnach stand zu erwarten, dass das Aethylthymyl- resp. Dithymylcarbonat unter Einhaltung der von Hentschel gegebenen Bedingungen Thymotinsäure liefern würde.

Beide genannten Aether sind bisher nicht beschrieben worden und so sei ihrer zuvor Erwähnung gethan, ehe ich die darauf bezüglichen Versuche bespreche.

Aethylthymylcarbonat.

In fein zerriebenes Thymolnatrium, welches durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Thymol mit Natronhydrat im Wasserstoffstrome dargestellt und bei 200° vollständig getrocknet war, wurde unter Abkühlung nach und nach chlorkohlensaures Aethyl eingetragen. Es ist vorzuziehen, einen Ueberschuss von letzterem anzuwenden, denn nimmt man äquivalente Gewichte Thymolnatrium uud chlorkohlensauren Aethyläther, so ist das Volumen der letzteren Flüssigkeit zu gering, als dass eine vollkommene Mischung beider Körper stattfinden könnte.

Nach beendigter Reaction saugt man das gebildete Oel von ausgeschiedenem Kochsalze ab, die letzten Antheile unter Zusatz von Aether. Durch fractionirte Destillation gewinnt man aus dem Gemisch eine bei 259—262° siedende, wasserhelle Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Sie ist fast ohne Geruch und mischt sich leicht mit Aether, Alkohol, Chloroform etc. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.
	Grm.	Grm.	Grm.
Substanz	0,20989	0,1834	0,1602
CO_2	0,5536	0,4821	0,4200
H_2O	0,1590	0,1430	0,1199

entsprechend:

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 42 ff.

				Ber. für $C_{13}H_{18}O_3$.
C	71,96	71,69	71,48	70,27
H	8,42	8,50	8,31	8,11

Die gefundenen Zahlen erweisen zwar ein Plus über 1 Proc. für den Kohlenstoffgehalt, doch möchte ich dies einer geringen Menge von Thymol zuschreiben, welches bei der Destillation entstanden oder zuvor schon vorhanden war, denn die letzten Antheile davon lassen sich gleich schwierig durch Fractioniren und durch alkalische Laugen entfernen.

Dithymylcarbonat

wurde nach der vortrefflichen, von Hentschel für das Diphenylcarbonat angegebenen Methode mit Leichtigkeit gewonnen. Leitet man Chlorkohlenoxyd in die wässrige Lösung von Thymolnatrium, so sammelt sich unter gelindem Erwärmen auf der Oberfläche der sich nach und nach entfärbenden Flüssigkeit ein Oel, das, sich selbst überlassen, allmählich eine breiartige Beschaffenheit annimmt.

Wird dasselbe durch Zugabe von Aether im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen, getrocknet und destillirt, so hebt sich, nach Beseitigung des Aethers und abgesehen von einem geringen Vorlauf, (220—270°) die Temperatur schnell bis zum Siedepunkte des Quecksilbers, so dass das Thermometer entfernt werden muss und es geht ein wasserhelles Oel über, das nach einiger Zeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Analyse:

	Grm.	Gefunden.		Ber. für $C_{21}H_{26}O_3$.
Substanz	0,1869			
CO_2	0,5270	C	76,90	77,30
H_2O	0,1332	H	7,92	7,97

Der Aether ist also das gesuchte Dithymylcarbonat. Er schmilzt bei 48°, hat einen schwach angenehmen Geruch und löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, aus denen er meist in langen Nadeln oder schönen Prismen anschiesst. 30 Grm. Thymol lieferten netto 20 Grm. dieses Aethers.

Bei einer zweiten Darstellung wurden 100 Grm. Thymol mit der berechneten Menge Natronhydrat in verdünnterer Lösung angewandt und das, mit Hilfe von Aether von der Flüssigkeit abgehobene Oel, ohne vorhergehendes Schütteln mit Natronlauge, nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Das Destillat bestand diesmal aus Zweidrittel eines successive bei 200—300° übergegangenen, salzsaure Dämpfe ausstossenden Oels und aus einem Drittel, ungefähr 34—35% obigen Aethers.

Dies Verhalten deutet darauf hin, dass neben Dithymylcarbonat gleichzeitig der chlorkohlensaure Thymyläther sich gebildet hat, welcher indessen bei der ersten Darstellung durch Waschen mit Lauge zersetzt wurde und folglich nicht beobachtet werden konnte.

Diesen chlorameisensauren Thymyläther hat bereits Kempf[1]) in Händen gehabt, als er Phenole, bez. Thymol mit flüssigem Phosgen unter Druck erhitzte. Es gelang ihm nicht, diesen unbeständigen sauren Aether, welcher sich sowohl während der Destillation, als auch durch alkalische Laugen zersetzt, von den Phenolen zu trennen und in analysirbarem Zustande zu fassen. Auch hat er keinen Versuch angestellt, den Chlorkohlensäure-Thymyläther in das beständigere Amidoderivat umzuwandeln, wie er dies für die correspondirenden Glieder des Phenols und Kresols gethan hat.

Ich habe, um das Auftreten des Aethers bei der Hentschel'schen Reaction ausser Frage zu stellen, dieses Amidoderivat in nachstehender Weise dargestellt.

Trägt man für gehörige Kühlung Sorge, so erstarrt die oben besprochene, zwischen 200—300° übergehende Portion zu einem Brei von Thymolkrystallen, denen durch Absaugen ein leicht bewegliches Liquidum von stechendem Geruche entzogen werden kann. Die ätherische Lösung desselben wurde durch einen Strom trocknen Ammoniaks gesättigt und von dem reichlich ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt. Das Filtrat davon setzte beim freiwilligen Abdampfen weisse Drusen an, die aus feinen Nadeln bestanden und durch Um-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 1, 404.

krystallisiren gereinigt, mit Wasser gewaschen, bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

Stickstoffbestimmung:

Substanz	0,2950	
N	19,4	Ccm.
T.	15°	
Bar.	750	Mm.

	liefert:	ber. für $C_{11}H_{13}O_2Cl$:
N	7,59	7,25

Carbaminsaurer Thymyläther schmilzt bei 131°, löst sich leicht in Chloroform und Aether, ebenso in heissem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in besonders schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Kaltes Wasser nimmt ihn nicht auf und kochendes bewirkt die gleiche Zersetzung, wie alkalische Flüssigkeiten.

Bei der Reaction von Phosgen auf Thymolnatrium laufen demnach folgende Processe neben einander:

$$C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = {}^{C_{10}H_{13}O}_{Cl}CO + NaCl.$$

$$2\,C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = (C_{10}H_3O)_2CO + 2\,NaCl.$$

Oder was wahrscheinlicher ist: der saure Aether wird primär gebildet und durch vorhandenes Natriumthymolat in den neutralen verwandelt. In Folge dessen wird schon ein Ueberschuss an Natronlauge im Sinne der nachstehenden Gleichungen ätherificirend wirken:

$$ {}^{C_{10}H_{13}O}_{Cl}CO + 4\,NaOH = C_{10}H_{13}ONa + NaCl + Na_2CO_3 + 2\,H_2O.$$

$$ {}^{C_{10}H_{13}O}_{Cl}CO + C_{10}H_3ONa = (C_{10}H_{13}O)_2CO + NaCl.$$

Für diese Interpretation spricht auch die grössere Ausbeute an neutralem Aether bei der zuerst beschriebenen Darstellung.

Einwirkung von Natriumphenylat und Alkoholat auf Aethylthymylcarbonat.

Wird 1 Mol. trockenes Phenolnatrium mit 1 Mol. oben genannten Aethers gemischt und in einer Retorte im Oel-

bade auf 200° erhitzt, so findet ein lebhaftes Sieden des Gemisches statt und im übergehenden Destillate macht sich der angenehme Geruch nach Phenetol bemerbar.

Der feste Rückstand wurde genau nach dem von Kolbe und Lautemann für die Darstellung der Oxysäuren befolgten Reinigungsverfahren behandelt, nämlich in warmem Wasser gelöst, angesäuert, mit kohlensaurem Ammon geschüttelt und das Ammoniaksalz durch Salzsäure zerlegt.

Arbeitet man mit einer concentrirten Flüssigkeit, so gesteht hierbei der ganze Inhalt des Becherglases zu einer breiigen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle wird dieselbe in Form von schönen, glänzend weissen Nadeln mit leichter Mühe rein erhalten.

Die Säure schmilzt bei 154°, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich sublimiren.

Ihre Leichtlöslichkeit in heissem Wasser, der abweichende Schmelzpunkt, vor allem aber ein directer Vergleich mit der, mittelst der Kolbe'schen Synthese aus Thymol, Natrium und Kohlensäure dargestellten Thymotinsäure, erwiesen zur Evidenz die gründliche Verschiedenheit beider Säuren.

Analyse:

	Grm.	Gefunden.		Berechnet für	
				Salicyls.	Thymotins.
Substanz	0,2352				
CO_2	0,5257	C	60,96	60,87	68,04
H_2O	0,0113	H	4,36	4,35	7,22

Die hier gefundenen Zahlen beweisen ferner, dass auch keine isomere Thymotinsäure in Frage kommen kann; im Gegentheil constatiren sie, im vollsten Einklange mit den oben beschriebenen Eigenschaften, dass die Verbindung Salicylsäure ist.

Die Säure wurde in den Methyläther übergeführt und dessen Identität mit dem salicylsauren Methyläther festgestellt, und weiter erhielt ich beim Erhitzen der Säure im Rohre mit verdünnter Schwefelsäure als Spaltungsprodukte Phenol und Kohlensäure.

Dies überraschende Resultat bestimmte mich, einmal das diesbezügliche Verhalten der Alkalialkoholate in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, zum anderen, um weitere Anhaltspunkte für die Bildungsweise der so dargestellten Salicylsäure zu gewinnen, diese Reaction mit grösseren Mengen und unter Berücksichtigung aller dabei auftretenden Producte zu wiederholen.

Bei einem zweiten Versuche wurden 62 Grm. des Aethylthymylcarbonats mit der äquivalenten Menge von 32,5 Grm. Natriumphenylat in Wechselwirkung gebracht. Die Dauer der Einwirkung betrug acht Stunden, während die Temperatur auf 200°—210° gehalten wurde. Durch einen constanten, trocknen Wasserstoffstrom war dafür gesorgt, dass keine Verkohlung des Gemisches stattfinden und die flüchtigen Oele leicht übergetrieben werden konnten.

Das Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge extrahirt, um die Phenole fortzunehmen. Von letzteren wurden durch Ansäuern etc. isolirt: 4 Grm. kryst. Phenol (175—185°) ein kleiner zwischen 190—220° siedender Anteil, wahrscheinlich ein Gemisch des vorhergehenden mit dem folgenden repräsentirend und 6 Grm. kryst. Thymol (Siedep. 225—230°).

Die in Natronlauge unlösliche Partie des Destillates lieferte nach mehrmaligem Rectificiren 7 Grm. bei 171—178° siedenden Phenetols und 4 Grm. eines nach Phenetol riechenden, zwischen 190—230° übergehenden, leicht beweglichen Liquidums, welches sich in 2 Fractionen, eine zwischen 180°—195°, eine andere zwischen 195°—230° übergehende, trennen liess. Ich glaube, die ganze zwischen 190°—230° destillirende Portion als ein Gemisch von vorherrschend Phenetol mit Thymol ansprechen zu dürfen, indem ich auf das früher schon hervorgehobene Verhalten des Thymols bei derartigen Trennungen hinweise.

Was den braunen, zähfesten Rückstand anlangt, so löst sich derselbe in warmem Wasser bis auf ein Oel, das leicht abgehoben werden kann. Nach wiederholter Rectification lieferte es 29 Grm. ganz reines bei 227°—231° siedendes Thymol und einen geringen bei 235°—250° destillirenden Rest, der wahrscheinlich etwas, der Reaction entgangenes, Aethylthymylcarbonat enthält.

Die vom Oele getrennte, alkalische Flüssigkeit ergab nach dem Ansäuern eine Fällung, aus welcher durch Umkrystallisiren circa 12 Grm. reine, bei 154° schmelzende Salicylsäure gewonnen wurden, im Filtrat konnten durch Extrahiren mit Aether 6 Grm. kryst. Phenol (Siedep. 184° bis 187°) isolirt werden.

Obschon die obigen Versuche keine vollständige Rechenschaft über den Vorgang abzulegen vermögen, so geht doch z. B. an der Hand der zurückgewogenen Mengen Thymol hervor, dass dies grösstentheils als solches, ohne mit Natrium in Verbindung zu treten, bei der Spaltung des Aethers ausgeschieden wird. Vergleicht man ferner die gebildeten Mengen von Salicylsäure und Phenetol, so ist hier eine Abhängigkeit beider von einander nicht zu verkennen. Zu ihrer Entstehung muss ungefähr das gleiche Gewicht Phenol in Anspruch genommen worden sein, und die Reaction scheint sich demnach theilweise nach folgender Gleichung vollzogen zu haben:

$$C_6H_3 \begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \\ O \end{matrix} \Big\} COOC_2H_5 + 2\,C_6H_5ONa = C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ COONa \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O + C_{10}H_{14}O.$$

In derselben Weise wurde mit Natriumäthylat und Natriumthymolat operirt, allein das Experiment hat keine der gehegten Erwartungen bestätigt. Weder mit dem einen, noch anderen Agens konnte Thymotinsäure, ja überhaupt eine Säure ausfindig gemacht werden. Der Rückstand schied stets Thymol aus und gab mit Salzsäure eine lebhafte Kohlensäureentwickelung; Beweis genug, dass anderweitige Zersetzungen eingetreten waren.

Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Dithymylcarbonat.

Hier will ich vorausschicken, dass das Natriumäthylat auf den Thymolkohlensäure-Thymoläther in ganz gleicher Weise wie auf den soeben erwähnten Thymolkohlensäure-Aethyläther einwirkt. Die Zersetzung geht schon zwischen 170°—180° vor sich. Thymol wird zurückgebildet und beim Ansäuern der alkalischen Lösung des Rückstandes ist, ausser lebhafter Entwickelung von Kohlensäure, keine andere Säure

wahrzunehmen. Dauerte die Einwirkung nicht zu lange Zeit, so wird ein Theil unzersetzten Aethers zurückgewonnen. Ebenso reagirt dieser Aether beim Verschmelzen mit Natronhydrat im Silbertiegel oder in der Retorte. Die Zersetzung tritt im letzteren Falle bereits bei 180° ein. Das correspondirende Phenolderivat hat hingegen Hentschel glatt Salicylsäure geliefert.

Beim Erhitzen gleicher Molecüle von Natriumphenylat und Dithymylcarbonat macht sich alsbald eine Reaction bemerkbar, sobald die Temperatur des Oelbades auf 180°—190° steigt. Der Rückstand — ein Destillat ist beim Einhalten dieser Temperatur nicht vorhanden — in der üblichen Weise behandelt, bestand aus zurückgebildetem Thymol und einer geringen Menge blassrother Flocken, die nach dem Eindampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefallen waren.

Ein Theil dieser Flocken löste sich in heissem Wasser und konnte als Salicylsäure characterisirt werden, ein geringer Theil löste sich darin, so wie in Säuren, nicht, wohl aber in Alkalien und schmolz bei 225°—227°.

Wie diese Versuche darthun, zeigen die beiden beschriebenen Kohlensäure-Aether des Thymols mit den entsprechenden des Phenols in Betreff ihrer Umsetzungen mit den Natriumalkoholaten gar keine Analogie. Interessant ist die Bildung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phenolnatrium.

Schliesslich habe ich versucht, aus den Thymolaldehyden Thymotinsäure zu gewinnen. Das Thymol liefert mit der „Chloroformreaction" zwei Aldehyde und einen braunen, unter dem Mikroskope krystallinischen Körper, dem ein rother Farbstoff anhaftet. Das Studium dieser Aldehyde, sowie weitere Versuche in der eben angedeuteten Richtung, werden im hiesigen Laboratorium von anderer Seite fortgesetzt werden.

Organisch-chem. Laboratorium von Prof. R. Schmitt am Polytechnikum, Dresden, im Mai 1883.

Ueber die Darstellung von Acetamid und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe;

von

Julius Schulze.

Da die bisherigen Methoden der Gewinnung von Acetamid manches an Einfachheit und Ergiebigkeit zu wünschen übrig lassen, so stellte ich mir die Aufgabe, nach einer zweckmässigeren Darstellungsweise desselben zu suchen.

Während ich hiermit beschäftigt war, veröffentlichte A. W. Hofmann seine kritische Arbeit „über die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe",[1]) derselbe empfiehlt das Erhitzen des Ammoniumacetats in Autoclaven bei 230° und nachfolgendes Destilliren. Erhitzt man das Salz in offenen Gefässen, oder, nach Petersen, das Gemisch von Chlorammonium mit Natriumacetat, so entweicht viel Ammoniak und der Haupttheil geht als saures Ammonacetat über, dem zuletzt nur eine kleine Menge Acetamid folgt. Die Beständigkeit dieses Ammonbiacetats ist sehr bemerkenswerth, seine Bildung geht sogar unter merklicher Erwärmung beim Uebergiessen von Ammonacetat mit Eisessig vor sich. Der Siedepunkt des Salzes liegt bei 145°; es destillirt fast unzersetzt, denn nur zuletzt treten kleine Mengen Acetamid auf.

Da das einfache Erhitzen des Ammonacetats nicht zu einem erwünschten Ergebniss führte und ein Autoclav mir nicht zur Verfügung stand, um nach Hofmann's bewährter Methode zu arbeiten, so blieb der Wunsch übrig, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln Acetamid mit Vortheil darstellen zu können. Dies ist mir auf zweierlei Wegen gelungen, worüber in Folgendem berichtet werden soll.

Wenn man mit wasserentziehenden Mitteln auf Ammonacetat wirkt, so handelt es sich nur darum, die Wirkung derselben bei der Bildung des Acetamids festzuhalten. Ich versuchte in dieser

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 977.

Richtung die Wirkung von Essigsäureanhydrid und gelangte zu einem sehr günstigen Resultate. 20 Grm. Ammonacetat wurden mit 26 Grm. Essigsäureanhydrid übergossen, unter Erwärmung bis auf 85° löste sich das Salz und lieferte, sofort destillirt, Essigsäure und 12 Grm. Acetamid, welches constant bei 218° siedete. Eine gleiche Portion erst nach 15 Stunden abdestillirt, gab eine gleiche Menge Acetamid. Aus den zwischen 150°—215° siedenden Antheilen konnten durch Rectification noch 2,4 Grm. Acetamid erhalten werden, so dass die Ausbeute sich auf ca. 96 p. Ct. der berechneten stellte. Die Umwandlung des Ammonacetats war vollständig vor sich gegangen, da sich kein Ammoniak mehr nachweisen liess.

So einfach und ergiebig dies Verfahren nun ist, so steht der Ausführung in grösserer Menge doch der zu hohe Preis des Essigsäureanhydrids im Wege. Auf viel billigere Weise gelingt die Darstellung des Acetamids, wenn man 1 Mol. Rhodanammonium mit $2^1/_2$ Mol. Eisessig 3—4 Tage lang erhitzt. Die Bildung von Acetamid aus Schwefelcyankalium und Essigsäure ist zuerst von Letts[1]) angegeben worden, doch mit nicht befriedigenden Resultaten, da nur 30 p. Ct. Ausbeute erhalten wurde, wie dies auch Hofmann[2]) bestätigt hat. Der Gedanke lag nahe, dass die Ausbeute sich bedeutend steigern müsse, wenn man statt des Kaliumsalzes das Ammonsalz anwenden würde. Es war zu erwarten, dass das zunächst entstehende Ammonacetat auch mit in Reaction gezogen würde, und somit ein zweites Mol. Essigsäure in Acetamid übergeführt werde. Die Entstehung von Amiden durch Erhitzen von Rhodanammonium mit organ. Säuren ist bereits von Kekulé[3]) und von Nencki[3]) und Leppert[4]) angegeben worden; doch fasste Kekulé mehr die Bildung von Nitril dabei ins Auge, Nencki u. Leppert mehr die Entstehung von Acetylpersulfocyansäure bei gemässigtem Er-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 669.
[2]) Das. 15, 978.
[3]) Das. 6, 113.
[4]) Das. 6, 903.

hitzen. Die Bildung von Acetonitril konnte ich bei dem Erhitzen von Rhodanammonium mit Eisessig nicht nachweisen, dagegen ist die erhaltene Quantität des Acetamids so reichlich, dass sie nicht weit hinter der berechneten Menge zurückbleibt. Die Umsetzung vollzieht sich entsprechend der Gleichung:

$$CNSNH_4 + 2C_2H_3OHO = 2C_2H_3ONH_2 + COS + H_2O.$$

Ob hierbei das Kohlenoxysulfid wasserentziehend auf das Ammonacetat wirkt, oder dieses sich nur durch dauerndes Erhitzen in Acetamid und Wasser umlagert, lasse ich unentschieden. Versuche, Ammonmono- und biacetat durch längeres Behandeln mit Kohlenoxysulfid in Acetamid überzuführen, lieferten kein Resultat; es bilden sich hierbei zwar kleine Mengen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, doch war die schliesslich erhaltene geringe Menge Acetamid nicht grösser als man durch gleich langes Erhitzen von Ammonbiacetat für sich allein erhält. Länger fortgesetztes Erhitzen steigert die Ausbeute nicht erheblich; eine 80 Stunden bei ihrem Siedepunct erhaltene Portion Ammonbiacetat ergab nur 20 p. Ct. Acetamid. Auch ein weiterer Versuch, festzustellen wie viel Acetamid aus dem Rhodanammon für sich allein mit Ausschluss der Ammonacetat-Reaction, durch Zusatz von Schwefelsäure nach dem Vorgang von Hemilian[1]) gebildet wird, schlug fehl. Die Schwefelsäure, selbst mit der 10fachen Menge Eisessig verdünnt, wirkte so heftig auf das Rhodanammon ein, Blausäure und Persulfocyansäure bildend, dass die Reaction nicht in den gewünschten Grenzen zu erhalten war.

Durch folgende Versuche wurde festgestellt, dass man die beste Ausbeute an Acetamid erhält, wenn 1 Mol. Rhodanammon mit $2^1/_2$ Mol. Eisessig 3—4 Tage lang bei schwacher Siedehitze digerirt werden.

Versuch I. 38 Grm. Rhodanammon wurden gut getrocknet mit 75 Grm. Eisessig 24 Stunden erhitzt, die Reaction beginnt schon auf dem Wasserbade, steigert sich aber noch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 176, 7.

bedeutend, wenn man bis zum Sieden (bei ca. 145°) erhitzt. Der über 212° übergehende Theil gab rectificirt 30 Grm. = 51 pCt. bei 215°—220° siedendes Acetamid. Zu Anfang der Destillation entwichen grosse Mengen Ammoniak und dessen Schwefelverbindungen, ein Zeichen, dass die Reaction noch lange nicht zu Ende war. Der Kolbeninhalt zeigte auch noch starke Rhodanreaction.

Versuch II. Eine gleiche Portion wurde zwei Tage lang erhitzt. Sie gab 35 Grm. Acetamid = 60 p. Ct. bei sonst gleichen Erscheinungen.

Versuch III. Gleiche Mengen wurden nun so lange erhitzt, bis die Rhodanreaction im Verschwinden war, dieses trat nach 90 Stunden ein. Am dritten Tag setzte sich in dem vorgelegten Kühler ein farblos krystallinischer Anflug und über diesem ein gelbes Sublimat an. Sie erwiesen sich als carbamin- und thiocarbaminsaures Ammon. Um das darin enthaltene Ammon der Reaction nicht verloren gehen zu lassen, wurde der Anflug mit etwas Eisessig zurückgespült. Die während der Reaction entweichenden Gase bestehen anfangs aus Kohlenoxysulfid neben Schwefelkohlenstoff, später treten Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auf, während Kohlenoxysulfid zurücktritt. Der Kolben enthielt etwas Schwefel gelöst, auch fanden sich geringe Mengen Schwefel in dem Sublimat, welches sich im Kühler ansetzt. Bei der Destillation der Portion III stieg der Siedepunkt sehr rasch auf 215°, die Menge von Flüssigkeit, welche vorher destillirte, war sehr gering, und ausserdem blieb nur ein unbedeutender Rückstand. Bei der Rectification des Destillats wurden 54 Grm. Acetamid = $91\frac{1}{2}$ pCt. erhalten, dessen Analyse 23,45 pCt. N ergab, während 23,73 pCt. sich berechnen. Ich habe auch beliebig grössere Mengen von Rhodanammonium unter gleichen Verhältnissen mit eben so günstigem Erfolg in Acetamid übergeführt. In dem Vorlauf, den ich hierbei gewann, konnte neben Essigsäure auch Ammonbiacetat nachgewiesen werden.

Man darf bei der Reaction den Kolben resp. die Retorte nicht mit einem nur wenig aufsteigendem Kühler verbinden,

denn man erhält dann ein sehr ungünstiges Resultat, weil der Schwefelkohlenstoff sich fast vollständig condensirt und bei dem Zurückfliessen in die Retorte ein starkes Stossen bewirkt. Will man dies verhindern, so müsste die Temperatur bis auf 95° vermindert werden, dann vollzieht sich aber die Reaction sehr unvollständig. Ich habe deshalb den Kolben mit einem senkrechten, aber nicht zu langem Kühler verbunden, so dass der Schwefelkohlenstoff leicht entweichen, und der Process sich dann glatt abspielen kann.

Die günstigen Ergebnisse mit der Essigsäure forderten zu Versuchen mit andern Fettsäuren auf. Rhodanammonium mit Ameisensäure erhitzt, gab eine fast ebenso reichliche Ausbeute an Formamid wie bei der Essigsäure mit geringer Abweichung im Vorgang, bedingt durch die höhere Reactionsfähigkeit der Ameisensäure.

Versuch I. Es wurden 55 Grm. wasserfreie Ameisensäure mit 31 Grm. Rhodanammon erhitzt. Schon bei geringer Erwärmung zeigte sich eine viel heftigere Reaction als bei der Essigsäure. Es schied sich ein gelber Körper ab, wahrscheinlich Persulfocyansäure, auch traten grössere Mengen von Gasen auf. Dieselben bestanden anfangs aus Kohlenoxysulfid und Blausäure, später entwickelte sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; Schwefelkohlenstoff wurde nicht bemerkt. Die Abspaltung von Wasser ging in diesem Falle also bis zur Nitrilbildung über das Amid hinaus, was bei der Darstellung des Acetamid und Propionamid nicht der Fall ist. In dem Kolbeninhalt fand sich etwas Schwefel vor. Schon nach zwei Tagen war die Rhodanreaction im Verschwinden; der Kolbeninhalt gab destillirt, nach einem Vorlauf von 12 Grm., 31 Grm. über 150° im Vacuum siedenden Theil, d. i. 84 pCt. Die Reinheit des so gewonnenen Formamid wurde durch eine Stickstoffbestimmung constatirt. dieselbe ergab 31,3 pCt. N, während der Zusammensetzung des Formamids 31,11 pCt. entsprechen.

Versuch II. Um die Möglichkeit der Amidbildung auch mit wasserhaltiger Säure zu studiren, wurden 66 Grm. Ameisen-

säure von 74 pCt. mit 32 Grm. Rhodanammon im Wasserbade erhitzt, um die Reaction weniger stürmisch verlaufen zu lassen und tiefergreifende Zersetzungen zu vermeiden. Es entwich in der That anfangs nur Kohlenoxysulfid ohne Blausäure, wohl aber trat auch Schwefelabscheidung ein, jedoch war die Gasentwicklung viel mässiger. Nach 24 Stunden erhitzte ich bis zum Sieden, welches bei 130° auf freiem Feuer eintritt. Am vierten Tage zeigte sich die Rhodanreaction so gering, dass abdestillirt wurde, wobei 32 Grm. = 84 pCt. über 150° im Vacuum siedendes Formamid erhalten wurde, aus dem ich durch Rectificiren 26 Grm. bei 150° im Vacuum siedendes reines Formamid gewann. Die Reaction spielte sich mit wasserhaltiger Säure demnach ebenso, wenn auch gemässigter als mit wasserfreier ab.

Auch mit Propionsäure wurde die Bildung des Amids mit gleichem Erfolg versucht. 46 Grm. Säure wurden mit 18 Grm. Rhodanammon zuerst auf dem Wasserbad erhitzt. Nach zwei Stunden war das Salz nicht aufgelöst, die Reaction begann erst beim Erhitzen auf freiem Feuer. Anfangs trat Kohlenoxysulfid auf, dann bald auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, eine Abscheidung von Schwefel fand nicht statt, wohl aber zeigten sich Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff. Nachdem der Process wie bei der Essigsäure verlaufen war, wurde am vierten Tage abdestillirt. Leider ging ein Theil des Productes verloren, doch wurden noch 29 Grm. gerettet (ungefähr die Hälfte) und aus diesem habe ich 14 Grm. Propionamid dargestellt. Dasselbe siedet ohne Zersetzung constant bei 213° und schmilzt bei 79°. Die Reinheit wurde durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt (gefunden wurden 19,50 pCt. N, während sich 19,18 berechnen).

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum, Dresden, im Mai 1883.

Ueber die Darstellung von Rhodanammonium;

von

Julius Schulze.

Die zur vorstehenden Arbeit nöthigen Mengen Rhodanammonium stellte ich mir durch die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung dar und zwar nach den Angaben von Millon und in den Mengenverhältnissen der Substanzen wie sie Claus[1]) empfohlen hat. Ich habe hierbei gefunden, dass man statt der 3000 Thle. Alkohol und 3000 Thle. conc. Ammoniak, die man nach Claus zur Umsetzung von 700—800 Thle. Schwefelkohlenstoff nöthig hat, mit viel geringerer Menge von Alkohol und Ammoniak auskommt, ohne die Ausbeute herabzudrücken. Nach vielfachen Versuchen hat sich folgendes Verhältniss der Materialien am besten bewährt:

600 Grm. 95% Alkohol und 800 Grm. Ammoniak von 0,912 spec. Gew. zerlegen 350—400 Grm. Schwefelkohlenstoff, dabei erhält man immer 280 Grm. trocknes Rhodanammonium. Grössere Mengen von Alkohol und Ammoniak vermehren die Ausbeute in keiner Weise.

Dresden, im Mai 1883.

Ueber eine neue Bildungsweise des Anthracens;

von

O. Henzold.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzyläthyl-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 112.

äther studirt; es handelte sich um Prüfung der Frage, ob durch Abspaltung von Wasser der genannte Aether in Aethylen und Benzyliden zerlegt werde, welch' letzteres sich vermuthlich in das polymere Stilben umwandeln werde:

$$2\,CH_2(C_6H_5)\,OC_2H_5 = 2\,H_2O + \left\{ \begin{array}{l} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{array} \right. .$$

Bei der Wechselwirkung der beiden Körper entwickelt sich in der That reichlich Aethylen, jedoch übt das Phosphorsäureanhydrid, ausser der Abspaltung von Wasser, eine tiefer gehende, z. Thl. oxydirende Wirkung.

Erwärmt man ein Gemisch von Benzyläthyläther und Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler, so tritt eine heftige Reaction ein; nachdem diese nachgelassen hat, erhitzt man stärker und destillirt das Produkt. Das halbfeste Destillat wird durch Absaugen von unzersetztem Benzyläther und einem Oel, dessen Natur noch nicht festgestellt ist, befreit, sodann mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt und schliesslich durch vorsichtige Sublimation gereinigt. So dargestellt, bildet der Körper zarte, glänzende monokline Blättchen, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei 208° schmelzen.

0,2056 Grm. dieser Substanz gaben 0,1112 Grm. H_2O, entsprech. 6,01 pCt. H, und 0,708 Grm. CO_2, entsprech. 94,00 pCt. C.

Diese Zahlen führen auf eine Verbindung: $C_{14}H_{10}$ welche enthält 94,35 pCt. C und 5,65 pCt. H.

Ein Vergleich dieses Körpers mit sublimirtem, reinem Anthracen (aus Steinkohlentheer), sowie der aus beiden Proben dargestellten Pikrinsäureverbindungen ergab völlige Uebereinstimmung.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die aus dem Benzyläthyläther hervorgegangene Verbindung Anthracen ist, wurde durch Oxydation derselben zu Anthrachinon (mittelst Chromsäure in Eisessiglösung) erbracht. Das sorgfältig gereinigte, in Nadeln von 273° Schmelztemperatur krystallisirende Produkt erwies sich als identisch mit Anthrachinon, hatte auch die Zusammensetzung desselben:

0,1618 Grm. lieferten 0,0598 Grm. H_2O = 4,07 pCt. H und 0,4773 Grm. CO_2 = 80,45 pCt. C. Das Anthrachinon enthält 3,85 pCt. H und 80,75 pCt. C.

Die oben erwiesene Entstehung von Anthracen aus Benzyläthyläther mittelst wasserfreier Phosphorsäure lässt sich wohl dadurch erklären, dass das aus jenem nascirende Stilben durch letztere gemäss folgender Gleichung oxydirt wird:

$$\underbrace{C_2H_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Stilben}} + O = H_2O + \underbrace{C_2H_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right.}_{\text{Anthracen}}.$$

Das Produkt obiger Reaction enthält reichlich phosphorige Säure, welche durch Reduction der Phosphorsäure erzeugt ist.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1883.

Berichtigungen.

Bd. 27.

S. 49 Zeile 12 v. o. ist das Wort: versuchte zu streichen.
S. 180 Zeile 8 v. u. statt Mg lies Hg.
S. 234 Zeile 4 u. 19 v. u. statt Piütiporsk lies Piätigorsk.
S. 249 Zeile 6 v. u. statt Biedent lies Biedert (ebenso Note 1, das. u. S. 250 Zeile 4 v. u. etc.)
S. 464 Zeile 4 v. u. statt 284,4 lies 283,8 und statt Diff. +6,7 lies +6,1.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 28.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

INHALT

des achtundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(30. Juni 1883.)

Zweites, drittes und viertes Heft.

(9. August 1883.)

Fünftes und sechstes Heft.

(15. September 1883.)

Siebentes und achtes Heft.

(13. October 1883.)

Neuntes Heft.

(19. November 1883.)

Zehntes und elftes Heft.

(19. December 1883.)

Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Mangans;

von

Odin T. Christensen.

Die Untersuchungen, deren Resultate hier näher beschrieben werden sollen, haben vorzüglich die zwei Manganoxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 zum Gegenstand. Eine Untersuchung über einen so mannigfach bearbeiteten Gegenstand muss nothwendigerweise in vielen Punkten den Charakter einer Revision haben; eine solche kann aber nicht als unberechtigt betrachtet werden; theils herrschen rücksichtlich der Constitution der zwei genannten Oxyde abweichende Ansichten, theils bedürfen viele früheren Angaben der Ergänzung.

Es ist bekannt, dass der natürlich vorkommende Braunit, Mn_2O_3, quadratisch krystallisirt, während die übrigen Oxyde der Zusammensetzung R_2O_3, z. B. der Eisenglanz, rhomboëdrisch krystallisiren; ebenso krystallisirt der Hausmannit, Mn_3O_4, quadratisch, die Spinelle, z. B. Magneteisenstein dagegen regulär. Diese Abweichung der Krystallform hat dazu Veranlassung gegeben, dass einzelne Forscher, wie Hermann[1]) und G. Rose[2]) die Ansicht gehegt haben, dass die genannten zwei Manganoxyde eine andere Constitution als die entsprechenden Eisenoxyde besitzen, indem sie die Vermuthung aussprachen, dass Mn_3O_4 als $2MnO.MnO_2$ und Mn_2O_3 als $MnO.MnO_2$ zu betrachten seien. — G. Rose hebt zur Stütze seiner Ansicht hervor, dass der natürlich

[1]) Dies. Journ. 43, 50.
[2]) Pogg. Ann. 121, 318.

vorkommende Braunit Baryt und Kieselsäure enthält, und man daher annehmen kann, dass SiO_2 statt MnO_2, und BaO statt MnO eintrete, und dass daher der Braunit als ein manganigsaures Manganoxydul zu betrachten sei. — Diese Ansicht konnte auch in mehreren anderen Umständen Stütze finden. — Forchhammer[1]) und Berthier[2]) haben, wie bekannt, gezeigt, dass Mn_3O_4 durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure genau so gespaltet wird, dass $2MnO$ in Lösung geht, während MnO_2 als Hydrat zurückbleibt.

Ebenso giebt Turner[3]) an, dass Mn_2O_3 durch verdünnte Salpetersäure so gespaltet wird, dass Manganoxydulsalz gebildet wird, während Manganhyperoxyd zurückbleibt, und betrachtet daher Mn_2O_3 als $MnO.MnO_2$. Berthier zeigte, dass Salpetersäure dieselbe Zersetzung bewirkt. Doch giebt weder Turner noch Berthier an, in wie weit die Zersetzung genau in MnO und MnO_2 vor sich geht; die folgenden Untersuchungen zeigen aber, dass dies wirklich der Fall ist; berücksichtigen wir nun zugleich, dass besonders Gorgeu[4]) nachgewiesen hat, dass Manganhyperoxydhydrat ausgezeichnete saure Eigenschaften besitzt, so konnte es auch aus diesen Gründen berechtigt erscheinen, die Oxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 als salzartige Oxyde zu betrachten, als deren negativer Bestandtheil Manganhyperoxyd anzunehmen sei. — Auch die Thatsache, dass so wenige Manganoxydsalze bekannt sind, und dass diese häufig sehr leicht zersetzt werden, konnte dafür sprechen, dass wir vielleicht mit einer Art von Doppelsalzen zu thun hatten, welche aus Manganhyperoxyd- und Manganoxydulsalzen bestehen, da Schönbein[5]) und Fremy[6]) gezeigt haben, dass Manganhyperoxyd auch mit basischen Eigenschaften auftreten kann. Fremy hat eine Auflösung dargestellt, welche schwefelsaures Manganhyperoxyd enthält; beim Zusatz von Manganoxydulsulfat zu dieser

---

[1]) De mangano; Hafnia 1820.
[2]) Ann. Chim. Phys. **20**, 187.
[3]) Schweigg. Journ. **56**, 166.
[4]) Ann. Chim. Phys. [3] **66**, 154.
[5]) Dies. Journ. **74**, 315.
[6]) Compt. rend. **82**, 475 u. 1281.

Lösung bildet sich ein Niederschlag von $MnO.MnO_2.4SO_3'$ $+ 9H_2O$; Fremy nennt dieses Salz schwefelsaures Manganhyperoxyd-Manganoxydul, und diese Bezeichnung konnte wohl auch gerechtfertigt sein, wenn man die Darstellungsweise des Salzes betrachtet; er darf es nicht als ein Manganoxydsalz betrachten, da es durch Behandlung mit Ammoniak etwas Manganoxydul abgiebt. Fremy fragt daher: was wird denn aus den Salzen des Manganoxyds?

Also scheint es wirklich zweifelhaft, ob man mit Recht das Manganoxyd Mn_2O_3 als ein Oxyd der Eisen-Aluminiumgruppe von der Constitution $\overset{VI}{Mn_2}O_3$ betrachten darf. Das Folgende wird jedoch zeigen, dass diese Ansicht immerhin berechtigt ist.

I.

Zuerst müssen wir untersuchen, in wie weit Mn_2O_3 mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure wirklich so zersetzt wird, dass genau die Hälfte des Mangans in Lösung geht, während die andere Hälfte als Manganhyperoxyd ungelöst zurückbleibt.

Was die Darstellungsweise des zu diesem Versuche angewandten Manganoxyds angeht, so muss ich zuerst ein paar Bemerkungen machen. Schneider[1]) empfiehlt Manganoxyduloxyd oder oxalsaures, resp. kohlensaures Manganoxydul im Sauerstoffstrome zu erhitzen, eine Methode, welche gute Resultate liefert; indessen bemerkt Schneider[1]) am Schlusse seiner Abhandlung, dass Braunstein wahrscheinlich ebenso anwendbar sein würde; er hat aber dies nicht experimentell bewiesen. Daher versuchte ich, das Manganoxyd beim Glühen von Braunstein in einem trocknen und reinen Sauerstoffstrome darzustellen, und das Resultat war sehr befriedigend. Der zum Versuch angewandte Braunstein wurde durch Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul zuerst bis auf 180°, bei welcher Temperatur das Produkt 79,72 Proc. MnO enthielt, was zu wenig ist, dargestellt; daher wurde später das Produkt, welches etwas Wasser enthielt, auf 200°—210° erhitzt, wie

---

[1]) Pogg. Ann. 107, 605.

Wright und Menke angeben. 0,857 Grm. von dem dabei gebildeten Produkt gaben 0,744 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 80,74 Proc. MnO, und 0,261 Grm. mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 59,8 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprech. 18,33 Proc. wirks. Sauerstoff. Das Produkt enthält demnach noch ein wenig Wasser, von welchem es nicht vollständig befreit werden kann, ohne gleichzeitig etwas Sauerstoff zu verlieren.

Der so dargestellte Braunstein wurde im Verbrennungsofen eine Stunde im Sauerstoffstrome heftig geglüht, und das gebildete mattschwarze Produkt analysirt.

0,767 Grm. gaben 0,7385 Grm. Mn_3O_4, entsprech. 89,55 Proc. Manganoxydul.

0,351 Grm., mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 45,3 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entspr. 10,32 Proc. wirks. Sauerstoff.

Das Produkt ist demnach reines Manganoxyd, welches 89,87 Proc. MnO und 10,13 Proc. O fordert.

Dieses Manganoxyd wurde nun zu den folgenden Versuchen angewandt:

1) 0,884 Grm. Mn_2O_3 wurden in einem Becherglase auf Asbestplatte mit verdünnter Salpetersäure (17 Proc. HNO_3 enthaltend) bis auf 100° erwärmt; man muss häufig die Mischung umrühren, da sonst das Manganoxyd sich zusammenballt und dabei zum Theil sich die Wirkung der Salpetersäure entzieht. Nach einer Stunde wird filtrirt und der ungelöste Rest sorgfältig ausgewaschen; er gab 0,425 Grm. Mn_3O_4, entspr. 0,3061 Grm. Mangan oder 34,63 Proc. vom angewandten Manganoxyd; da dieses 69,35 Proc. Mangan enthält, ist also genau die Hälfte des Mangans als Manganhyperoxydhydrat ungelöst zurückgeblieben.

2) 0,730 Grm. Mn_2O_3, auf dieselbe Weise behandelt, hinterliessen einen Rest, welcher 0,3505 Grm. Mn_3O_4 gab, entspr. 34,58 Proc. ungelöstes Mangan, welches mit dem oben genannten Versuche übereinstimmt. Das salpetersaure Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wonach es mit Kaliumpermanganat nach Volhard's Methode titrirt wurde; es brauchte 126,5 Ccm. Kaliumpermanganat, von welchem 1 Ccm. 0,002 Grm. Mangan im Manganoxydulsalz entspricht. Die Lösung enthielt demnach 0,253 Grm. Mangan oder 34,66 Proc. von dem angewandten Manganoxyd.

Dieser Versuch bestätigt vollständig das Resultat der ersten Analyse, dass reines Manganoxyd durch verdünnte Salpetersäure genau so zersetzt wird, dass die Hälfte des Mangans in Lösung geht, während

die andere Hälfte als Manganhyperoxyd zurückgelassen wird. Dieses Manganhyperoxydhydrat zeigte nach Trocknen bei 100° folgende Zusammensetzung:

0,785 Grm. gaben 0,6615 Grm. Mn_3O_4, entspr. 60,69 Proc. Mn oder 78,37 Proc. MnO.

0,219 Grm. brauchten nach Behandlung mit Kaliumjodid und Salzsäure 47,6 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entspr. 17,39 Proc. wirksamen Sauerstoff.

Die Zusammensetzung dieses Manganhyperoxydhydrats ist demnach:

MnO	78,37 Proc.	
O	17,39 „	
H_2O	4,24 „	(Differenz)
	100,00	

Dasselbe Manganoxyd wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren behandelt:

0,957 Grm. Mn_2O_3 mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure + 9 Vol. Wasser) eine Stunde gekocht, hinterliessen ein Braunsteinhydrat, welches 0,460 Grm. Mn_3O_4 gab, und demnach 34,62 Proc. Mangan entspricht.

Das Filtrat von dem ungelösten Braunsteinhydrat gab nach Abdampfen der Schwefelsäure, Fällen mit Natriumcarbonat und Glühen des Niederschlages 0,459 Grm. Mn_3O_4, entspr. 34,51 Proc. Mangan.

Die Zersetzung des Manganoxyds durch verdünnte Schwefelsäure geht also genau wie die durch Salpetersäure von Statten, so dass die Hälfte des Mangans in Lösung geht; mit anderen Worten: das Manganoxyd wird in Manganoxydul und Manganhyperoxyd genau nach Aequivalenten zersetzt.

Wenn das zu den Versuchen angewandte Manganoxyd nicht genau die Zusammensetzung Mn_2O_3 besitzt, sondern etwas überschüssiges Manganoxydul oder Manganhyperoxyd enthält, so zeigt dies sich sogleich beim Behandeln mit den oben genannten Säuren, indem man dabei beziehungsweise weniger oder mehr ungelöstes Mangan, als 34,5 Proc. von dem angewandten Manganoxyd bekommt.

Das oben Angeführte zeigt, dass das Manganoxyd sich gegenüber Säuren ganz wie das Manganoxyduloxyd verhält; es konnte demnach berechtigt scheinen, Mn_2O_3 als ein salzartiges Oxyd, $\overset{II}{Mn}O \cdot \overset{IV}{Mn}O_2$, zu betrachten; wenn man diese

Betrachtungsweise acceptirt, muss das Mn_3O_4 auch als eine Verbindung: $2\overset{II}{Mn}O.MnO_2$ nothwendiger Weise betrachtet werden. Die eigentliche Frage wird also sein, ob das Manganoxyd, Mn_2O_3, nicht, trotz den oben erwähnten Verhältnissen, als $\overset{VI}{Mn_2}O_3$, dem Eisenoxyd, $\overset{VI}{Fe_2}O_3$, entsprechend, betrachtet werden muss; ist dies der Fall, so muss auch das Manganoxydoxydul als $\overset{II}{Mn}O.\overset{VI}{Mn_2}O_3$ betrachtet werden.

Erwägen wir nun die Frage etwas näher, so zeigt es sich, dass wir mehrere Analogien besitzen, welche uns dazu berechtigen, das Manganoxyd als $\overset{VI}{Mn_2}O_3$ dem Eisenoxyd analog zu betrachten, trotzdem es das oben erwähnte Verhalten gegen Säuren erweist.

Wir könnten die Ursache, dass ein Oxyd von der Zusammensetzung $\overset{VI}{Mn_2}O_3$ in $\overset{II}{Mn}O$ und $\overset{IV}{Mn}O_2$ zersetzt wird, darin suchen, dass das Mangan sich mit Vorliebe als tetravalent ($\overset{IV}{Mn}$) mit Sauerstoff verbindet; unter günstigen Umständen strebt es daher in diese Formen überzugehen, und solche bieten sich dar, wenn das Manganoxyd mit einer Säure behandelt wird; das eine Manganatom tritt dann als divalent auf und verbindet sich mit der Säure, und bildet ein Manganoxydulsalz, während das andere sich als tetravalent mit den zwei Sauerstoffatomen verbindet. Wir kennen mehrere damit analoge oder zum Theil analoge Erscheinungen. Es ist bekannt, dass Cu_2O durch verdünnte Säuren so zersetzt wird, dass Kupferoxydsalze und metallisches Kupfer gebildet werden, wie auch umgekehrt Kupferchlorid und metallisches Kupfer Kupferchlorüre bilden; wir nehmen hier mit Recht an, dass das Kupfer im Kupferoxydul und Kupferchlorür als bivalentes Doppelatom existirt; die Dampfdichte des Kupferchlorürs bestätigt dies. Da das Kupfer aber als bivalentes Einzelatom besonders beständig ist, so wird das Kupferoxydul durch schwache Säuren auf eine mit Manganoxyd zum Theil analoge Weise in CuO und Cu zersetzt.

$$\begin{matrix} \overset{IV}{Mn}=O \\ \downarrow \\ \overset{IV}{Mn}=O \end{matrix} > O = \overset{IV}{Mn}O_2 + \overset{II}{Mn}O \text{ analog mit } \begin{matrix} \overset{II}{Cu} \\ | \\ \overset{II}{Cu} \end{matrix} > O = \overset{II}{Cu}O + Cu.$$

Trotz dieser Zersetzung nahmen wir also das Kupfer als bivalentes Doppelatom im Kupferoxydul an und können mit demselben Recht das Mangan im Manganoxyd als hexavalentes Doppelatom betrachten.

Das Eisen zeigt gegenüber Sauerstoff keine Neigung als tetravalentes Einzelatom aufzutreten; deshalb wird das Eisenoxyd nicht durch Säuren zersetzt; anders verhält es sich gegenüber Schwefel; wir kennen hier die Verbindung FeS_2 analog mit MnO_2 und müssen dann, die Richtigkeit der oben angeführten Ansicht vorausgesetzt, erwarten, dass die Verbindung Fe_2S_3 analog mit Mn_2O_3 in FeS und FeS_2 durch Säuren gespaltet werden muss; nach der Angabe von Berzelius ist dies auch der Fall; er giebt an, dass das Fe_2S_3 mit verdünnter Säure FeS_2, Eisenoxydulsalz und Schwefelwasserstoff bildet; die zwei letztgenannten Verbindungen bilden sich folglich bei der Einwirkung der Säure auf das Einfach-Schwefeleisen als secundäre Produkte.

Um endlich einen etwas ferner liegenden Körper zu nennen, so können wir den Kohlenstoff betrachten in einer Verbindung, wo er als hexavalentes Doppelatom auftritt, nämlich in der Oxalsäure: $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$. Die Kohlenstoffatome sind beide tetravalent und bilden zusammen ein hexavalentes Doppelatom; dem Manganit, $Mn_2O_3 . H_2O$ kann dieselbe Formel beigelegt werden: $\begin{matrix} MnO.OH \\ | \\ MnO.OH \end{matrix}$, wenn wir das Mangan als hexavalentes Doppelatom auffassen. Die Oxalsäure zersetzt sich, wie bekannt, durch conc. Schwefelsäure in CO_2, CO und Wasser; das hexavalente Doppelatom des Kohlenstoffs spaltet sich in ein tetravalentes und ein divalentes; der Manganit verhält sich aber auf eine ganz analoge Weise gegenüber conc. Salpetersäure (30—40 % HNO_3 enthaltend), wie folgender Versuch bestätigt:

0,506 Grm. fein gepulverter Manganit hinterliessen beim Kochen mit conc. Salpetersäure (30—40 % Hydrat enthaltend) ein Mangan-

hyperoxydhydrat, welches 0,220 Grm. Mn_3O_4 gab, entspr. 81,31 Proc. Mangan; da der Manganit 62,50 Proc. Mangan enthält, ist er also genau in MnO und $MnO_2 + H_2O$ zersetzt.

Diese verschiedenen Betrachtungen genügen, um zu zeigen, dass wir in dem vorher erwähnten Verhalten des Manganoxyds gegenüber verdünnten Säuren keinen entscheidenden Beweis für die Ansicht sehen können, dass das Manganoxyd als ein salzartiges Oxyd, $\overset{II}{Mn}O . MnO_2$, betrachtet werden muss; viele Analogien sprechen dafür, dass das Manganoxyd wirklich dem Eisenoxyd analog zusammengesetzt ist.

Ich will die Richtigkeit dieser Ansicht experimentell beweisen, indem ich zuerst das Verhalten des Manganoxyds und des Manganoxyduloxyds gegenüber Essigsäure verschiedener Concentration untersuche.

1) 0,953 Grm. Mn_2O_3 wurden mit Essigsäure, 15 % $C_2H_4O_2$, enthaltend, auf 100° eine Stunde lang erhitzt; der ungelöste Rest wurde mit Essigsäure (15 %) ausgewaschen und gab 0,904 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 68,42 Proc. Mangan; da das Manganoxyd 69,35 % Mangan enthielt, ist somit nur 1 Proc. in Lösung gegangen.

2) 0,920 Grm. Mn_2O_3 auf dieselbe Weise mit Essigsäure, 30 % $C_2H_4O_2$ enthaltend, gekocht, hinterliessen einen Rest, welcher 0,869 Grm. Mn_3O_4 gab, entspr. 68,04 Proc. Mangan; somit waren 1,31 Proc. Mangan in Lösung gegangen.

3) Um zu probiren, ob die Anwesenheit von Manganoxydulsalz Einfluss haben konnte, wurden 0,861 Grm. Mn_2O_3 mit einer Mischung von 30 Proc. enthaltender Essigsäure und essigsaurem Manganoxydul gekocht; der ungelöste Rest gab 0,8175 Grm. Mn_3O_4, entsprech. 68,39 Proc. Mangan; somit war nur 1 Proc. Mangan in Lösung gegangen, und die Anwesenheit von Manganoxydulsalz war ohne Bedeutung.

4) 0,785 Grm. Mn_2O_3 wurden mit 65 Proc. Hydrat enthaltender Essigsäure bis zum Kochen eine Stunde erhitzt; der ungelöste Rest gab 0,7425 Grm. Mn_3O_4, entspr. 68,30 Proc. Mangan; somit war nur 1 Proc. Mangan in Lösung gegangen (das Manganoxyd enthielt 69,3 Proc. Mangan).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Essigsäure auf geglühtes Manganoxyd nur unbedeutend einwirken kann, und dass die Concentration der Säure ohne Einfluss ist.

Betrachten wir nun das Manganoxyduloxyd in sei-

nem Verhalten gegenüber Essigsäure verschiedener Concentration:

1) 0,647 Grm. Mn_3O_4 wurden mit 30 Proc. enthaltender Essigsäure $1^1/_2$ Stunde gekocht; der dabei gebildete schwarze Rest lieferte 0,253 Grm. Mn_3O_4 oder 39,1 Proc. des angewandten Manganoxyduloxyds; somit ist dieses beinahe in 2 MnO und MnO_2 zersetzt.

2) 0,814 Grm. Mn_3O_4 mit 60 Proc. enthaltender Essigsäure erhitzt, lieferten einen Rest, welcher nach Auswaschen mit Essigsäure derselben Concentration 0,390 Grm. Mn_3O_4 gab oder 47,91 Proc. des angewandten Mn_3O_4.

3) 0,591 Grm. Mn_3O_4 mit 65 Proc. enthaltender Essigsäure $1-1^1/_2$ Stunde bis zum Kochen erhitzt, hinterliessen einen Rest, welcher, mit 65 Proc. enthaltender Essigsäure ausgewaschen, 0,3875 Grm. Mn_3O_4 lieferte, entspr. 65,56 Proc. der angewandten Menge.

4) 0,500 Grm. Mn_3O_4 hinterliessen beim heftigen Kochen mit reinem Eisessig einen Rest, welcher mit Eisessig ausgewaschen, 0,492 Grm. Mn_3O_4 lieferte; somit waren nur 1,6 Proc. Mn_3O_4 in Lösung gegangen oder 98,40 Proc. ungelöst.

5) 0,799 Grm. Mn_3O_4, auf dieselbe Weise mit Eisessig behandelt, hinterliessen einen Rest, welcher 0,785 Grm. Mn_3O_4 lieferte; also waren nur 1,66 Proc. in Lösung gegangen oder 98,34 Proc. ungelöst.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass geglühtes Manganoxyduloxyd von Essigsäure um so weniger angegriffen wird, je concentrirter die Säure ist.

Schon beim Zusatz von wenig Wasser zum Eisessig wird die Einwirkung dieser Säure merkbar vergrössert, wie folgende Versuche zeigen:

6) 1,312 Grm. Mn_3O_4 wurden mit einer Mischung von 98 Vol. Eisessig und 2 Vol. Wasser eine Stunde bei 100° behandelt; der ungelöste Rest mit derselben Mischung ausgewaschen, lieferte 1,285 Grm. Mn_3O_4; somit waren 2,06 Proc. in Lösung gegangen.

7) 1,320 Grm. Mn_3O_4 wurden auf dieselbe Weise mit einer Mischung von 5 Vol. Wasser und 95 Vol. Eisessig behandelt; der Rest gab 1,263 Grm. Mn_3O_4, somit waren 4,32 Proc. in Lösung gegangen.

8) 1,036 Grm. Mn_3O_4, auf dieselbe Weise mit einer Mischung von 10 Vol. Wasser und 90 Vol. Eisessig behandelt, hinterliessen einen Rest, welcher 0,893 Grm. Mn_3O_4 lieferte; somit waren 13,8 Proc. in Lösung gegangen.

Das Filtrat von dem mit reinem Eisessig behandelten Manganoxydoxydul hatte eine zimmtbraune Farbe, welche darauf deuten konnte, dass die Lösung Manganoxyduloxyd

in Verbindung mit Essigsäure enthielt, oder jedenfalls dass das Mangan sich in der Lösung als essigsaure Salze von MnO und Mn_2O_3 oder von 2 MnO und MnO_2 findet. Dies wird durch folgenden Versuch bestätigt.

Manganoxyduloxyd wurde mit Eisessig längere Zeit gekocht; der ungelöste Rest wurde mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet. Von diesem Rest wurden 0,439 Grm. abgewogen, welche, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, 3,85 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit verbrauchten, entsprechend 7,0 Proc. wirks. Sauerstoff; das Manganoxyduloxyd enthält 6,99 Proc.; der Rest besteht demnach aus Mn_3O_4, und somit ist auch das Mangan im Verhältniss $Mn_3 : O_4$ in Lösung gegangen.

Das hier verwendete Manganoxyduloxyd war geglüht und somit sehr cohärent; man konnte deshalb erwarten, dass ein weniger cohärentes Manganoxyduloxyd, welches man nach Otto's[1]) oder Moissan's[2]) Methode erhalten kann, in Eisessig leichter löslich sein müsste, und dass es auf diesem Wege möglich wäre, Salze von Mn_3O_4 oder von Mn_2O_3 darzustellen, wenn das weniger cohärente Mn_3O_4 in MnO und Mn_2O_3 zersetzt werden konnte.

Folgende Versuche bestätigen diese Vermuthung.

1) 0,860 Grm. reines Manganoxyd, welches nach Moissan's Methode durch Erhitzen von MnO_2 in einem Wasserstoffstrome bis 240° gebildet war und aus einer Mischung von Mn_3O_4 mit etwas Mn_2O_3 bestand, wurden mit Eisessig bis auf 100° erhitzt, wonach das Ganze ein paar Tage bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wurde; der ungelöste Rest mit Eisessig ausgewaschen, lieferte 0,640 Grm. Mn_3O_4, somit war hier bedeutend mehr gelöst, als von dem cohärenten Oxyd. Das essigsaure Filtrat hatte eine intensive zimmtbraune Farbe und lieferte, zur Trockenheit verdampft, einen braunschwarzen, glänzenden Rest, welcher bei 100° getrocknet wurde; nach sorgfältigem Trocknen wurden 0,212 Grm. von diesem Produkt im Tiegel über einem Kranzbrenner

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 93, 372.
[2]) Ann. Chim. Phys. [5] 21, 231.

vorsichtig erhitzt und danach geglüht, wobei es 0,077 Grm. Mn_3O_4 hinterliess, entsprechend 26,16 Proc. Mangan; dieser Mangangehalt stimmt mit der Formel $Mn_3O_8.(C_2H_3O)_8$, welche 25,9 Proc. Mangan fordert; in wie weit es indessen aus einer Mischung von $\overset{II}{Mn}.O_2(C_2H_3O)_2$ und $\overset{VI}{Mn_2}.O_6.(C_2H_3O)_6$ oder wirklich von $\overset{VIII}{Mn_3}.O_8.(C_2H_3O)_8$ besteht, ist damit nicht entschieden; wie wir später sehen werden, ist das erste am wahrscheinlichsten.

Da Moissan's Manganoxyduloxyd mühsamer darzustellen ist, als das nach Otto's Methode präparirte Oxyd, machte ich mit diesem einen Versuch, und da es ganz dasselbe Verhältniss beim Behandeln mit Essigsäure zeigt, habe ich es zu den folgenden Versuchen verwendet.

Wird Otto's Manganoxyduloxydhydrat im lufttrocknen Zustande mit überschüssigem Eisessig bei 100° längere Zeit behandelt, so erhält man eine braune Lösung, welche nach Filtriren durch dichtes Papier und Stehen in einigen Tagen einen zimmtbraunen krystallinischen Niederschlag giebt, welcher sich unter dem Mikroskop als rectanguläre Tafeln oder Prismen zeigt. Der Niederschlag wird mit Eisessig gewaschen und über Kalihydrat getrocknet; die kleinen Mengen, welche ich auf diese Weise erhalten konnte, enthielten alle 20,9 Proc. Mangan und waren somit krystallwasserhaltig, da die wasserfreien essigsauren Salze von Manganoxyd oder Manganoxyduloxyd bedeutend mehr Mangan enthalten sollten. Da ich zu diesem Versuche nur reinen Eisessig verwandte, und nur relativ wenig Manganoxyduloxyd gelöst wurde, bildet sich bei dem Process nur wenig Wasser; es war daher möglich, dass die Bildung des krystallisirten Salzes etwas beschleunigt werden konnte, wenn man die braune Lösung nach dem Filtriren mit wenig Wasser (ein paar Cubikcentimeter) versetzte, oder wenn sie der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt wurde, wobei das Salz sogleich oder jedenfalls sehr bald die zur Krystallbildung nothwendige Wassermenge vorfinden konnte. Diese Vermuthung wurde vollständig bestätigt; zugleich wurden einige Aenderungen der Methode vorgenommen, wobei die Darstellung des Salzes

erleichtert wurde. Das Salz hatte die Zusammensetzung $Mn_2 . O_6 . (C_2H_3O)_6 + 4H_2O$ und besteht somit aus normalem essigsauren Manganoxyd. Das Nähere über die Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes werden in dem zweiten Abschnitte dieser Abhandlung besprochen.

Durch die Einwirkung des Eisessigs ist also das Manganoxyduloxyd so zersetzt worden, dass essigsaures Manganoxyd gebildet wird, welches sich ausscheidet, während essigsaures Manganoxydul in Lösung geht; wir haben somit hier eine Zersetzung von Manganoxyduloxyd durch eine Säure in MnO und Mn_2O_3.

Etwas Aehnliches zeigt sich, wenn man Manganoxyduloxyd mit conc. Schwefelsäure behandelt, indem man unter Umrühren bis auf 130°—140° erhitzt; man bemerkt dabei keine oder jedenfalls eine sehr unbedeutende Sauerstoffentwicklung; wenn das angewandte Manganoxyduloxyd in 2MnO und MnO_2 zersetzt wurde, musste eine deutliche Sauerstoffentwicklung eintreten, indem bei der genannten Temperatur MnO_2 mit Schwefelsäure in Carius' grünes schwefelsaures Manganoxyd unter Sauerstoffentwicklung übergeht; das grüne Sulfat bildet sich doch bei dieser Gelegenheit in reichlicher Menge ohne Sauerstoffentwicklung, und somit muss das Manganoxyduloxyd durch conc. Schwefelsäure in MnO und Mn_2O_3, welche sich beide mit der Schwefelsäure verbinden, zersetzt werden; die Zersetzung durch conc. Schwefelsäure ist somit der mit Eisessig völlig analog.

Wenn wir also sehen, dass das Manganoxyduloxyd mit verdünnten Säuren in 2MnO und MnO_2 zersetzt wird, hat dies darin seinen Grund, dass das Manganoxyd, Mn_2O_3, gegenüber solchen schwachen Säuren nicht beständig ist, sondern nur mit Säuren grösserer Concentration Salze bildet. Wendet man solche Säuren an, so findet auch die Zersetzung in MnO und Mn_2O_3 statt.

Wir sind somit nicht genöthigt, den Oxyden Mn_3O_4 und Mn_2O_3 die Constitution $2\overset{II}{Mn}O . \overset{IV}{Mn}O_2$ und $\overset{II}{Mn}O, 2\overset{IV}{Mn}O_2$ beizulegen, trotzdem sie durch verdünnte Säuren auf die angegebene Weise zersetzt werden, da wir überdies ein ähn-

liches Verhalten bei anderen Verbindungen kennen, wobei ein Doppelatom unter Einwirkung von Säuren in zwei Einzelatome verschiedener Valenz zerfällt (vergl. die oben genannten Beispiele Cu_2O, Fe_2S_3 und $C_2O_4H_2$). Das Verhalten der Manganoxyde gegenüber conc. Schwefelsäure und Eisessig geben uns das Recht, Mn_3O_4 und Mn_2O_3 als $MnO.\overset{VI}{Mn_2}O_3$ und $\overset{VI}{Mn_2}O_3$ zu betrachten.

In dem folgenden Abschnitte will ich ferner constatiren, dass das Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}O_3$, mit vollem Recht zu den Oxyden der Eisen-Aluminiumgruppe gezählt werden muss, und dass wir keinen Grund haben, es als Manganoxydul-Manganhyperoxyd zu betrachten, so wie Fremy in seiner oben erwähnten Abhandlung andeutet, wo er sich zweifelnd über die Existenz der wahren Manganoxydsalze ausspricht. Die in dem zweiten Abschnitte dieser Abhandlung erwähnten Manganoxydsalze: ein normales essigsaures Manganoxyd, $Mn_2O_6(C_2H_3O)_6 + 4H_2O$, normales phosphorsaures Manganoxyd, $Mn_2O_6(PO)_2 + 2H_2O$, normales arsensaures Manganoxyd, $Mn_2.O_6.(AsO)_2 + 2H_2O$, und endlich ein pyrophosphorsaures Manganoxydnatron, $Mn_2Na_2.2P_2O_7 + 10H_2O$, zeigen eine auffallende Analogie mit den Eisenoxydsalzen.

Wenn daher der Braunit abweichend von Eisenglanz, und der Hausmannit abweichend von Magneteisenstein krystallisiren, so muss dies dadurch veranlasst sein, dass die Atome im Mn_2O_3 sich in einem mehr labilen Gleichgewicht befinden als im Eisenoxyd, weil das Mangan gegenüber dem Sauerstoff als tetravalentes Einzelatom besonders stabil ist und daher strebt, Manganhyperoxyd zu bilden; ein Streben, welches zu erwähnen wir auch im dritten Abschnitte dieser Abhandlung besonders Gelegenheit haben.

Auf dieselbe Weise können wir den Grund dazu, dass Fe_2S_3 so wenig beständig ist, darin suchen, dass das Eisen gegenüber Schwefel als tetravalentes Einzelatom auftreten kann (FeS_2), und vielleicht wird man ziemlich allgemein annehmen können, dass solche Elemente, welche in einigen

beständigen Verbindungen mit anderen Elementen als tetravalente Einzelatome auftreten, nur schwierig sich mit denselben Elementen als hexavalente Doppelatome verbinden, und dass eine solche Verbindung, wenn sie wirklich gebildet wird, verhältnissmässig unbeständig ist; wir kennen nicht die Verbindung $\overset{VI}{C}_2O_3$, während $\overset{VI}{C}_2O_4H_2$ wohl beständiger ist, doch leicht in $\overset{IV}{C}O_2$, $\overset{II}{C}O$ und H_2O zersetzt wird.

II. Manganoxydsalze.

Essigsaures Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}.O_6.(C_2H_3O)_6 + 4H_2O$.

Dieses Salz lässt sich, wie früher erwähnt, durch Einwirkung von Eisessig auf Otto's Manganoxyduloxydhydrat darstellen. Man verfährt am besten auf folgende Weise: 4—5 Grm. lufttrocknes Oxyd werden mit 150—200 Ccm. reinem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt; der Eisessig muss völlig wasserfrei sein; man rührt bisweilen die Mischung um; schon nach wenigen Stunden zeigt die Flüssigkeit eine deutlich braune Farbe, nach ein paar Tagen backt das Ungelöste zusammen, und man muss es daher mit dem Spatel zerdrücken und die Flüssigkeit umrühren; diese zeigt dann eine dunklere Farbe, welche aber in den folgenden Tagen heller wird, indem gleichzeitig gelbbraune Krystallnadeln sich an den Wänden des Glases absetzen; zuletzt wird die Flüssigkeit fast farblos, was nach 6—8 Tagen eintritt; man erhitzt jetzt die Mischung im Wasserbade bis auf 100°, und wenn sich eine tiefbraune, ganz undurchsichtige Lösung gebildet hat, filtrirt man durch ein dichtes Filter, wonach das Filtrat mit ein paar Cubikcentimetern Wasser versetzt wird, wobei sich nichts ausscheidet. Das Ganze wird dann in einem lose bedeckten Becherglase hingestellt; nach kurzer Zeit beginnt schon eine Ausscheidung von braunen Krystallen, und am folgenden Tage ist bereits ein so bedeutender Niederschlag gebildet, dass man abfiltriren kann; bisweilen dauert die Ausscheidung des Salzes doch etwas länger. Man wäscht sorgfältig mit Eisessig, welcher sehr rein sein

muss, aus, bis alles Manganoxydulsalz ausgewaschen ist; das Salz wird jetzt über Kalihydrat getrocknet, bis jeder Geruch von Essigsäure verschwunden ist, was oft ziemlich lange dauert; man beschleunigt das Trocknen, indem man mitunter das Salz auf der Unterlage zerstreut. Nach dem Trocknen hat das Salz eine zimmtbraune Farbe und ist oft seideglänzend.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation, welche noch eine stark braune Farbe besitzt, giebt beim Stehen an der Luft noch mehr Salz, indem sie nach und nach Wasser zur Krystallbildung von der Luft aufnimmt; sie wird dabei zuletzt ganz farblos und enthält dann nur Manganoxydulsalz; dieser Process dauert jedoch mehrere Wochen; nachdem er verlaufen ist, habe ich das ausgeschiedene Salz unter der farblosen Mutterlauge $^{3}/_{4}$ Jahre stehen gelassen, ohne dass es dabei irgend eine Aenderung erlitten hat.

Das essigsaure Manganoxyd wird beim Kochen mit Eisessig gelöst und bildet dann eine dunkle braune Lösung, welche folgende Reactionen giebt:

Wasser, im Ueberschusse zugefügt, giebt eine braune Flüssigkeit, welche schnell trübe wird und zuletzt einen braunschwarzen voluminösen Niederschlag liefert.

Concentrirte Schwefelsäure, nach gleichen Volumen zugesetzt, giebt eine schön violette Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden einen krystallinischen Niederschlag absetzt, während die Flüssigkeit gleichzeitig eine hellere Farbe annimmt.

Orthophosphorsäure in ziemlich concentrirter Lösung giebt beim Kochen einen lichtgrünlichgrauen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope schwach krystallinisch erscheint; er löst sich in conc. Salzsäure unter Chlorentwickelung, während Salpetersäure ohne Wirkung ist. Wahrscheinlich ist dieses Salz identisch mit dem von Laspeyres[1]) erwähnten. Der trockne Niederschlag löst sich in conc. Schwefelsäure beim Erhitzen, und die Lösung hat eine dunkle amethystrothe Farbe; nach 24 Stunden setzen sich kleine dunkle Krystalle ab, welche wahrscheinlich Fremy's oben

---

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 322.



erwähntes saures schwefelsaures Manganoxyd sind. Das phosphorsaure Manganoxyd wird im Folgenden beschrieben.

Phosphorsaures Natron in wässriger Lösung giebt einen amorphen bräunlichvioletten voluminösen Niederschlag.

Arsensäure giebt beim Kochen einen Niederschlag, welcher dem durch Phosphorsäure erhaltenen ähnlich ist und aus arsensaurem Manganoxyd besteht. Dieses Salz wird im Folgenden näher beschrieben.

Arsensaures Natron giebt einen voluminösen bräunlichvioletten Niederschlag, welcher dem durch phosphorsaures Natron hervorgebrachten ziemlich ähnlich ist.

Bringt man feste Oxalsäure in die Lösung des essigsauren Manganoxyds in Eisessig, so bildet sich beim Schütteln ein krystallinischer Niederschlag.

Wendet man feste Weinsäure an, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von dunkler Farbe aus.

Die durch Oxalsäure oder Weinsäure hervorgebrachten Niederschläge vertragen nicht Erhitzen mit der essigsauren Lösung; dabei werden Manganoxydulsalze gebildet.

Pyrophosphorsaures Natron zeigt folgendes Verhalten:

Wird eine gesättigte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, welche im Ueberschuss verwendet werden muss, mit einer Lösung von essigsaurem Manganoxyd in Eisessig versetzt, so bildet sich kein bleibender Niederschlag, sondern dieser löst sich in dem pyrophosphorsauren Natron mit rother Farbe; ist die Lösung ziemlich concentrirt, so scheidet sich beim Kochen oder Stehen ein bräunlichrother resp. rother Niederschlag aus, welcher aus pyrophosphorsaurem Manganoxydnatron besteht (über dieses Salz s. weiter unten).

Eine essigsaure Lösung von essigsaurem Manganoxyd färbt Guajactinctur blau und entfärbt eine Indigolösung beim Erhitzen; es verhält sich somit gegenüber diesen Reagentien ganz wie Schönbein's[1]) essigsaures Manganhyperoxyd, welches er in Lösung darstellte, indem er essigsaures Bleihyperoxyd mit schwefelsaurem Manganoxydul vermischte;

---

[1]) A. a. O.

wahrscheinlich enthielt die braune Lösung, welche er auf diese Weise darstellte, essigsaures Manganoxyd, welches Schönbein in fester Form nicht ausscheiden konnte, da die Lösung nicht von einer solchen Beschaffenheit war, dass das Salz darin schwer löslich war.

Eine essigsaure Lösung von essigsaurem Manganoxyd oxydirt Quecksilber beim Schütteln damit.

Das feste essigsaure Manganoxyd zeigt folgende Reactionen:

Beim Schütteln mit Wasser wird es nach und nach dissociirt und bildet einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag.

Wird es mit krystallisirter Oxalsäure vermischt, und fügt man nach und nach Wasser hinzu, indem man gleichzeitig die Mischung umschüttelt, so bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung, sondern es bildet sich eine braune Lösung, welche zuerst beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird, indem sich Manganoxydulsalz bildet.

Krystallisirte Weinsäure zeigt ein ähnliches Verhalten: wird feste Weinsäure mit wenig Wasser versetzt und danach festes essigsaures Manganoxyd hinzugefügt, so bildet sich nach Schütteln und Zusatz von mehr Wasser eine tiefbraune klare Lösung, welche beim Kochen reducirt wird.

Die oxalsaure Lösung wird von Ammoniak gefällt, während die weinsaure Lösung nach Uebersättigen mit Ammoniak sich vollständig klar hält.

Wird das feste essigsaure Manganoxyd in concentrirter Salpetersäure suspendirt, so löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbbrauner Farbe; die Lösung wird aber bald trübe und scheidet einen braunschwarzen Niederschlag aus. Beim Kochen mit Salpetersäure scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus.

Wird das trockne essigsaure Manganoxyd mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, und versetzt man die Mischung unter Umrühren und Abkühlen tropfenweise mit Wasser, so bildet sich eine tiefrothe Lösung, welche sogleich

oder nach Stehen einen dunklen krystallinischen Niederschlag von Fremy's saurem schwefelsaurem Manganoxyd,

$$MnO . MnO_2 . 4 SO_3 + 9 H_2O$$

giebt.

Concentrirte Salzsäure löst das essigsaure Salz mit dunkelbrauner Farbe, und die Lösung zeigt dasselbe Verhalten, wie die bekannten Lösungen von Manganoxyd in Salzsäure.

Alkalien und Ammoniak zersetzen das essigsaure Salz vollständig.

Weingeist, 95 %, greift das Salz bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar nicht an; beim Erhitzen wird es zersetzt, und ein dunkler, voluminöser Niederschlag fällt nieder.

Wird das feste essigsaure Manganoxyd mit Schwefelammonium versetzt, so bildet sich Schwefelmangan, welches alsbald eine rothgelbe Farbe hat; beim Erwärmen wird es gelbgrün. Der Einwirkung der Luft ausgesetzt, hält sich das essigsaure Manganoxyd ganz gut, wenn die Krystallnadeln nicht gar zu fein sind; in diesem Falle wird es bisweilen merkbar verändert und nimmt eine schwarze Farbe an; namentlich bemerkt man dies, wenn das Salz während des Trocknens dem freien Zutritt der Luft ausgesetzt ist; man trocknet es daher über Kalihydrat unter einer Glasglocke.

Beim Erhitzen anf 80°—85° verlor das Salz 39,8 Proc.; wird die Temperatur auf 100°—105° erhöht, so verliert es weiter an Gewicht, und nach 35 Stunden war der Verlust 59,2 Proc.

Folgender Versuch zeigt das Verhalten bei höherer Temperatur.

0,402 Grm. essigs. Manganoxydul wurden im Porcellantiegel zuerst schwach über einem Kronenbrenner, bis Alles zusammengesintert war, erhitzt, wobei man Geruch von Aceton und Entwicklung von Wasserdampf bemerkte; danach wurde über einer Bunsen'schen Lampe bis zur schwachen Rothgluth unter Zutritt der Luft erhitzt; das dabei hinterlassene Oxyd war von fast schwarzer Farbe und wog 0,124 Grm., welche nach Behandeln mit Kaliumjodid und Salzsäure 15,4 Ccm. $^1/_{10}$ normales Natriumhyposulfit brauchten, entsprechend einem Gehalt von 9,93 Proc. wirksamen Sauerstoffs; da das Manganoxyd, Mn_2O_3, 10,13

Proc. enthält, so besteht der Rest somit aus diesem Oxyd; erst durch starkes Glühen wird Mn_3O_4 gebildet; es ist möglich, dass das Manganoxyd, Mn_2O_3, dadurch gebildet wird, dass zuerst eine Reduction stattfindet, wobei MnO gebildet wird, welches später zu Mn_3O_4 oxydirt wird; das Mn_3O_4 vermag aber, wenn es bei niederer Temperatur gebildet worden ist, sich wieder zu Mn_2O_3 zu oxydiren, wenn es unter Zutritt der Luft schwach erhitzt wird (siehe Abschnitt III).

Dass eine solche Sauerstoffabsorption auf einem gewissen Punkte stattfindet, zeigt folgender Versuch:

0,388 Grm. essigsaures Manganoxyd wurden auf 100°—110° erhitzt; nach 48 Stunden wog es 0,165 Grm.; nach weiterem Stehen bei 200° während sechs Stunden war das Gewicht 0,159 Grm., was einem Verlust von 59,2 Proc. entspricht; nach weiterem Stehen bei 200° während 36 Stunden war das Gewicht 0,166 Grm.; wir sehen somit hier eine Gewichtsvermehrung, welche von einer Sauerstoffabsorption herrührt.

Die Analyse des Salzes gab folgendes Resultat:

0,520 Grm. wurden mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 9 Vol. Wasser) $2^1/_2$ Stunden lang gekocht; dabei zersetzt sich das Manganoxyd in MnO_2 und MnO, welches sich löst; das ungelöste Braunsteinhydrat lieferte 0,074 Grm. Mn_3O_4, entspr. 10,25 Proc. Mangan; der ganze Mangangehalt beträgt demnach 20,50 Proc. Wendet man statt Schwefelsäure Salpetersäure an, so sind die Resultate nicht so übereinstimmend; sie werden immer zu niedrig, und das Ungelöste scheint nicht ganz rein zu sein; wahrscheinlich treten hier secundäre Reactionen ein.

0,514 Grm. lieferten beim starken Glühen unter Zutritt der Luft 0,146 Grm. Mn_3O_4, entspr. 20,47 Proc. Mangan.

0,325 Grm. wurden in eine farblose Mischung von Kaliumjodid und Salzsäure gebracht, und nach Umrühren wurde das frei gemachte Jod mit $^2/_{10}$ normalem Natriumhyposulfit titrirt; von diesem wurden 12,2 Ccm. verwendet, entspr. 3,0 Proc. wirks. Sauerstoff.

0,385 Grm. brauchten, auf dieselbe Weise behandelt, 14,4 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 2,99 Proc. wirksam. Sauerstoff.

0,4665 Grm. wurden mit einer Lösung von chlorfreiem Barythydrat unter Umrühren längere Zeit erhitzt; nach sorgfältigem Filtriren und Auswaschen wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, und das Ganze bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser ausgezogen, und das Filtrat von dem ungelösten kohlensauren Baryt mit Schwefelsäure gefällt; dadurch wird eine mit dem Gehalt des essigsauren Salzes von Essigsäure äquivalente Menge schwefelsauren Baryts gefällt; dieser wog 0,607 Grm., entspr. 0,3126 Grm. Essigsäure; das essigsaure Manganoxyd enthielt demnach 67,01 Proc. Essigsäure, $(C_2H_4O_2)$.

Die Bestimmung der Essigsäure durch Elementaranalysen lässt sich nur mit Schwierigkeit ausführen, da das Salz schon bei sehr geringem Erhitzen zersetzt wird.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn	20,52	20,47	20,50
O	2,98	3,00	2,98
$C_2H_4O_2$	67,16	67,01	—

Jedoch muss bemerkt werden, dass das zu diesen Analysen verwendete Salz von ausgezeichneter Reinheit war, und unmittelbar nach dem Trocknen analysirt wurde; es war völlig frei von Geruch nach Essigsäure, wie auch durch wiederholtes Auswaschen mit völlig reinem Eisessig alles anwesende Manganoxydul sorgfältig ausgewaschen war. Bisweilen habe ich Produkte gehabt, welche einen geringen Gehalt an Essigsäure zeigten, welcher offenbar von einem Gehalt an Manganoxydulacetat herrührte, welches Salz gleichzeitig mit dem Manganoxydsalz gebildet wird.

Im Folgenden sind einige andere Manganoxydsalze beschrieben, deren Darstellung sehr einfach und leicht auszuführen ist.

Normales phosphorsaures Manganoxyd,

$$\overset{\mathrm{VI}}{Mn_2} . O_6 . (PO)_2 + 2 H_2O.$$

Wie früher erwähnt, bildet sich durch Zusatz von Orthophosphorsäure zu einer Lösung von essigsaurem Manganoxyd in Eisessig beim Erhitzen ein lichtgrünlichgrauer Niederschlag von Manganoxydphosphat; wahrscheinlich ist dieser Niederschlag identisch mit dem von Laspeyres[1]) beim Kochen von einer wässrigen Lösung der violetten geschmolzenen Masse, welche man durch Erhitzen der höheren Manganoxyde mit Phosphorsäure erhält, erhaltenen Salz, welches er nicht näher untersucht hat; doch enthielt Laspeyres' Salz vielleicht etwas pyrophosphorsaures Manganoxydul, welches sich sehr leicht bildet, wenn man nicht reine krystallisirte Orthophosphorsäure verwendet. Das normale phosphorsaure Manganoxyd lässt sich indessen sehr leicht und in

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 322.

beliebigen Mengen darstellen, indem man reine krystallisirte Orthophosphorsäure in der dreifachen Menge Wasser löst, diese Lösung bis auf 100° erhitzt und darauf nach und nach eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul zufügt; man erhitzt jetzt über einer Bunsen'schen Lampe, indem man dafür sorgt, dass die Temperatur nicht 100° bis 110° übersteigt; die Lösung wird bald amethystfarbig und nach und nach trübe; nach einiger Zeit beginnt eine ruhige Entwicklung von Stickstoffoxyden, und gleichzeitig scheidet sich das phosphorsaure Manganoxyd in reichlicher Menge aus. Man muss die Phosphorsäure im Ueberschuss verwenden und die Mischung stetig umrühren, sonst backt der Niederschlag sehr fest an den Wänden des Gefässes; tritt dies ein, so muss man das gebildete Salz von der Schale auf solche Weise entfernen, das nichts von der hart angebackenen Krystallkruste mitfolgt; diese kann für sich abgekratzt und als besonderes Produkt gesammelt werden; sie enthält oft etwas Braunstein und besitzt eine dunklere Farbe, als das reine Produkt, welches grünlichgrau ist.

Wenn eine grössere Menge des Salzes gebildet worden ist, so decantirt man die Mutterlauge, welche beim weiteren Eindampfen häufig etwas mehr Salz geben kann, nachdem man etwas Wasser hinzugefügt hat. Der Niederschlag wird zuerst mehrmals mit Wasser durch Decantiren gewaschen, danach auf das Filter gebracht und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, wonach er an der Luft zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 100°—110° getrocknet wird.

Das auf diese Weise dargestellte Salz bildet ein grünlichgraues Pulver von mehr oder weniger dunkler Farbe; unter dem Mikroskope scheint es krystallinisch zu sein.

Verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure sind beim Kochen ohne Einwirkung; dagegen wird es beim Kochen mit conc. Salzsäure unter Chlorentwicklung gelöst; diese Lösung geht jedoch ziemlich langsam vor sich. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen und bildet eine violette Lösung, welche nach Stehen einen dunkeln krystallinischen Niederschlag von Fremy's schwefel-

saurem Manganoxyd giebt. Natron zersetzt das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das phosphorsaure Salz enthält 2 Mol. Wasser, welche erst bei höherer Temperatur abgegeben werden; bei 300° bis 400° verliert es nur das Wasser Milligramm nach Milligramm, erst bei schwacher Rothgluthhitze geht alles Wasser und gleichzeitig etwas Sauerstoff fort; beim Glühen hinterlässt es pyrophosphorsaures Manganoxydul.

Wird krystallisirte Orthophosphorsäure in einem Platintiegel geschmolzen und erhitzt man auf dem Sandbade bis auf 110°, so kann man das phosphorsaure Manganoxyd darin lösen; die Lösung hat eine violette Farbe; erhitzt man weiter auf 170°—180°, indem man mehr Manganidphosphat hinzufügt, so lange dies sich einigermaassen willig löst, und lässt man danach die gesättigte Lösung 24 Stunden bei 170° bis 190° stehen, so scheidet sich oft ein penséefarbener Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung nach einer vorläufigen Analyse der Formel: $\left.\begin{matrix}Mn_2\\H_2\end{matrix}\right\}(P_2O_7)_2$ entspricht. Erhitzt man die violette Lösung längere Zeit bis auf 220° statt bei 190°, so bildet sich, wie Laspeyres auch erwähnt, ein schönes rothes krystallinisches Salz. Diese Salze sollen später näher untersucht werden.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,6165 Grm. lieferten beim Glühen 0,519 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 0,201 Grm. Mn oder 32,60 Proc. Mangan und 0,2595 Grm. P_2O_5 oder 42,10 Proc. Phosphorsäure.

0,244 Grm., in conc. Salzsäure gelöst, mit wenigen Tropfen Schwefligsäurewasser reducirt, und nach der Molybdänmethode behandelt, lieferten 0,1605 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1026 Grm. P_2O_5 oder 42,05 Proc.

0,722 Grm. wurden in conc. Salzsäure gelöst, mit wenig schwefliger Säure reducirt und danach mit phosphorsaurem Natron und überschüssigem Ammoniak versetzt; das dadurch gebildete phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak lieferte (corrigirt nach Fresenius) 0,605 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 32,45 Proc. Mangan.

0,464 Grm. mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 28 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 4,83 Proc. wirks. Sauerstoff.

0,569 Grm. wurden in einem trocknen Luftstrome geglüht und

die entwickelten Wasserdämpfe in dem Winkler'schen Absorptionsapparate von Schwefelsäure absorbirt; dadurch wurden 0,061 Grm. Wasser abgegeben, entspr. 10,72 Proc.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn_2	32,73	32,60	32,45
P_2O_5	42,26	42,10	42,05
O	4,77	4,83	—
H_2O	10,71	10,72	—

Arsensaures Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}.O_6.(AsO)_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz wird dem phosphorsauren Manganoxyd völlig analog dargestellt, indem man reine Arsensäure in seiner dreifachen Menge Wasser löst und zu dieser Lösung bei 100° nach und nach eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul setzt; die Arsensäure muss im Ueberschuss angewendet werden. Man erhitzt unter stetem Umrühren auf 100°—105°; das Salz scheidet sich dann nach einiger Zeit unter Entwicklung von Stickstoffoxyden aus. Es wird zuerst durch Decantation, später auf dem Filter gewaschen, wonach es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Das arsensaure Manganoxyd bildet ein graues Pulver, welches dunkler, als das entsprechende phosphorsaure Salz ist; wie dieses löst es sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, während es in Salpetersäure unlöslich ist; doch geht die Lösung in Salzsäure ziemlich langsam von Statten. Alkalien und Schwefelammonium zersetzen das Salz.

Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Analyse:

0,259 Grm. wurden mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt; das Salz wurde nur mit Schwierigkeit gelöst; doch liess die Titrirung sich auf diese Weise mit $^2/_{10}$ normalem Natriumhyposulfit ausführen; von diesem wurden 37 Ccm. verwendet, entspr. 11,42 Proc. wirks. Sauerstoff, von welchem zwei Drittel von der Arsensäure und ein Drittel von dem Manganoxyd herrühren.

1,034 Grm. wurden mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade digerirt; das ungelöste Schwefelmangan wurde mit Schwefel vermischt und in einem Wasserstoffstrome geglüht; dabei wurden 0,423 Grm. MnS gebildet, entspr. 25,86 Proc. Mangan.

0,602 Grm. wurden bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, zuletzt wurde der Tiegel einige Augenblicke bedeckt.. das Salz verlor

dabei 12,04 Proc.; der Verlust von $2 H_2O + O$ fordert 12,26 Proc.; der Rest besteht demnach aus pyroarsensaurem Manganoxyd und wog 0,5295 Grm., entspr. 0,1563 Grm. Mn und 0,3273 Grm. As_2O_5, entspr. 25,99 Proc. Mangan und 54,36 Proc. As_2O_5.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn_2	25,94	25,99	25,86
As_2O_5	54,25	54,36	—
O_3	11,32	11,42	—

Pyrophosphorsaures Manganoxyd-Natron,

$$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Mn_2}\\ Na_2\end{matrix}\right\} 2 P_2O_7 + 10 H_2O.$$

Wird essigsaures Manganoxyd in Eisessig gelöst und die Lösung in überschüssiges pyrophosphorsaures Natron gebracht, so bildet sich kein Niederschlag, sondern die Lösung nimmt eine schön rothe Farbe an; wenn die Lösung ziemlich gesättigt ist, so scheidet sich nach einiger Zeit ein rothes krystallinisches Salz aus, welches aus pyrophosphorsaurem Manganoxyd-Natron besteht; kocht man die rothe gesättigte Lösung, so scheidet sich auch ein Salz von bräunlicher Farbe aus.

Indessen ist es gar nicht nöthig, zur Darstellung des oben genannten Salzes das essigsaure Manganoxyd zu verwenden; man kann mit Vortheil die dunkle Lösung verwenden, welche man durch Zusatz von conc. Salzsäure zu dem geglühten Manganoxyd Mn_2O_3 erhält; diese Lösung wird unmittelbar nach ihrer Darstellung in eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, welches im Ueberschuss verwendet werden muss, hineinfiltrirt, und man erhält dann eine sehr dunkelrothe Lösung, aus welcher sich das Salz beim Stehen absetzt, wenn man so viel pyrophosphorsaures Natron verwendet hat, dass die Lösung keine freie Salzsäure enthält; man kann, um dies zu erreichen, auch etwas essigsaures Natron hinzufügen, doch ist dies gewöhnlich nicht nothwendig. Die beste Methode, um zu probiren, in wie weit das rechte Verhältniss zwischen pyrophosphorsaurem Natron und Manganlösung erreicht ist, besteht darin, dass man eine Probe von der rothen Lösung in einem Reagensglase bis

zum Kochen erhitzt; wird dabei ein röthlichbrauner krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge gebildet, so ist das Verhältniss wahrscheinlich das rechte; — im entgegengesetzten Falle, namentlich wenn sich ein voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag bildet, muss mehr pyrophosphorsaures Natron hinzugefügt werden.

Das bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Salz wird mit Wasser, welches mit sehr wenig Essigsäure angesäuert ist, ausgewaschen; wendet man Wasser allein an, so wird die Farbe des Salzes oberflächlich etwas bräunlich; doch scheint es bei dem Trocknen wieder die ursprüngliche Farbe anzunehmen; es wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das trockne Salz bildet ein röthliches Krystallpulver, welches sehr leicht Krystallwasser verliert, daher es auch möglich ist, dass die Krystallwassermenge mit der Temperatur, bei welcher getrocknet wird, ziemlich variabel ist; das mit 10 Mol. Wasser ausgeschiedene Salz war in 24 Stunden bei 10^0—20^0 getrocknet; in trockner Luft verliert das Salz auch Krystallwasser.

Conc. Salzsäure löst das Salz sehr leicht mit dunkler Farbe, und die Lösung entwickelt Chlor beim Erhitzen.

Conc. Salpetersäure zersetzt beim Kochen das Salz; Braunstein wird ausgeschieden, während Manganoxydul in Lösung geht.

Conc. Schwefelsäure löst das Salz beim schwachen Erhitzen; die Lösung besitzt eine schön violette Farbe und giebt nach 24 Stunden einen Niederschlag von schönen dunklen Krystallen.

Es ist nicht ohne Bedeutung, dass man zur Darstellung des hier erwähnten Salzes auch Manganhyperoxydhydrat (welches von Manganoxydul durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure befreit worden ist) verwenden kann, indem man es mit conc. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und die dadurch gebildete braunschwarze Lösung, unmittelbar nach der Darstellung, in eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron durch Asbest hineinfiltrirt, und übrigens wie oben verfährt.

Durch diese Darstellungsweise eines Manganoxydsalzes mit Anwendung einer Lösung, welche durch Behandeln von Braunsteinhydrat mit Salzsäure erhalten ist, wird Pickering's[1]) Angabe bestätigt, dass der Braunstein mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, nicht $MnCl_4$, sondern $\overset{VI}{Mn_2}Cl_6$ bildet; auch bemerkt man deutlich, wenn man höchst conc. Salzsäure zu reinem Braunsteinhydrat unter Umrühren fügt, fast augenblicklich ein Aufbrausen von Chlor fast ebenso heftig, als wenn man einen kohlensäurehaltigen Stoff mit conc. Säure behandelt. Der Process der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein muss demnach, wie Pickering angiebt, so aufgefasst werden:

$$2\,MnO_2 + 8\,HCl = \overset{VI}{Mn_2}Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,Cl.$$

Wird das pyrophosphorsaure Manganoxyd-Natron bis 100° erhitzt, so verliert es nach und nach theilweise sein Krystallwasser; nach ein paar Stunden hatte es 15,10 Proc. Krystallwasser verloren; das auf diese Weise getrocknete Salz absorbirt Wasser aus der Luft während des Wägens. Ebenso verliert das Salz Wasser, wenn es über Schwefelsäure getrocknet wird; 0,908 Grm. verloren auf diese Weise in 48 Stunden 0,115 Grm. oder 12,67 Proc.; der Rest bis 100° während 20 Stunden erhitzt, verlor weiter 0,057 Grm.; demnach verlor das Salz im Ganzen 0,172 Grm. oder 18,94 Proc., welcher Verlust ca. 7 Mol. Wasser entspricht, während das Salz 10 Mol. Wasser enthält.

Der bei 100° getrocknete Rest wurde auf dem Wasserbade mit conc. Salzsäure behandelt und die braune Lösung mit wenig schwefliger Säure reducirt und zur Trockne eingedampft; das Eindampfen mit conc. Salzsäure wurde dreimal wiederholt, wonach der Rest wieder in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wurde; das dadurch gefällte phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak wurde nach Gibb's Methode (mit Anwendung von Fresenius' Correction) behandelt und gab 0,379 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 16,15 Proc. Mangan.

0,728 Grm. wurden mit verdünnt. Salpetersäure bis auf 100° eine Stunde lang erhitzt; das dabei gebildete Braunsteinhydrat, welches die Hälfte der im Salz enthaltenen Manganmenge repräsentirt, lieferte 0,080 Grm. Mn_3O_4, entspr. 0,0577 Grm. Mn; die ganze Manganmenge ist demnach 0,1154 Grm., entspr. 15,96 Proc. Mangan.

0,576 Grm. mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, brauchten 16,9 Ccm. $^1/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 2,34 Proc. wirksam. Sauerstoff.

---

[1]) Journ. of the chem. society 35.

0,266 Grm. wurden in einer Platinschale mit conc. Schwefelsäure und wenig schwefliger Säure behandelt, danach zur Trockne eingedampft; der Rest wurde in Salpetersäure gelöst und wieder zur Trockne eingedampft, sodann wieder in Salzsäure gelöst und die Lösung auf ein kleines Volum gebracht; dieses Verfahren zeigte sich nothwendig, um alle Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure überzuführen; darauf wurde die Lösung nach der Molybdänmethode behandelt und lieferte dabei 0,1718 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1099 Grm. P_2O_5 oder 41,32 Proc.

0,5935 Grm. wurden auf dieselbe Weise behandelt, und aus der Lösung wurde die Phosphorsäure durch Eisenchlorid und Ammoniak gefällt; das Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und zuletzt geglüht, wobei 0,1285 Grm. Na_2SO_4 gebildet wurden, entspr. 0,040 Grm. Natrium oder 6,74 Proc.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn_2	16,08	15,96	16,15
P_2O_5	41,52	41,32	—
O	2,34	2,84	—
Na	6,72	6,74	—

Die im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Manganoxydsalze zeigen eine grosse Analogie mit den entsprechenden Eisenoxydsalzen; besonders ist ihre Darstellungsweise der der Eisenoxydsalze völlig analog; sowohl das phosphorsaure als das arsensaure Manganoxyd lassen sich durch Behandeln von essigsaurem Salz in essigsaurer Lösung mit Phosphorsäure darstellen, aber die besonders verwendete Darstellungsweise beruht auf der Oxydation eines Oxydulsalzes mit Salpetersäure, indem man das salpetersaure Manganoxydul verwendet; diese Methode, welche in directer Form bei der Darstellung von Eisenoxydsalzen allgemein anwendbar ist, lässt sich vielleicht für mehrere Mangansalze verwenden.[1]) Das pyrophosphorsaure Manganoxyd-Natron wird auch dem entsprechenden Eisensalz analog dargestellt; doch weicht seine Zusammensetzung von der des Eisensalzes etwas ab, es gehört, wenn wir das wasserfreie Salz betrachten, völlig in die grosse Reihe von der Formel $\overset{VI}{R_2}Na_2 . 2P_2O_7$,

[1]) Vergl. Etard, Compt. rend. 86, 1400.

von welcher Jörgensen[1]) früher das Eisenoxydsalz dargestellt hat, während Wallroth[2]) ganz neuerdings die übrigen Salze dieser Zusammensetzung beschrieben hat.

Es scheint demnach ausser Zweifel gesetzt, dass die im Vorhergehenden beschriebenen Salze wirklich Manganoxydsalze sind, den Eisenoxydsalzen völlig analog, und dass sie nicht als Manganhyperoxyd-Manganoxyduldoppelsalze betrachtet werden können.

Zu dieser Reihe müssen wir demnach wahrscheinlich auch Fremy's schwefelsaures Manganhyperoxyd-Manganoxydul, $MnO_2 . MnO . 4SO_3 + 9H_2O$, rechnen und ihm die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Mn_2}\\ H_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 + 8H_2O$ geben, da es sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrere der vorher genannten Salze bildet. Dass Fremy's Salz durch Ammoniak und Ammoniaksalze zersetzt wird auf solche Weise, dass Manganoxydul in Lösung geht, ist kein Grund, diese Ansicht zu verwerfen, da das Manganoxyd selbst durch Chlorammonium etwas zersetzt wird, indem Manganoxydul in Lösung geht; beim Zusatz von Ammoniakwasser zu Fremy's Salz bildet sich etwas schwefelsaures Ammoniak, und dieses wirkt dann zersetzend auf das Manganoxydhydrat.

In dem folgenden Abschnitte soll das Verhalten der Manganoxyde bei verschiedenen Temperaturen, sowie die Zusammensetzung des Manganoxyduloxydhydrats näher betrachtet werden, indem dabei besonders die grosse Neigung des Mangans, gegenüber Sauerstoff tetravalent zu fungiren, in's Auge zu fassen ist.

III.

Im Vorhergehenden ist öfter die Neigung des Mangans, gegenüber Sauerstoff als tetravalentes Einzelatom aufzutreten, besprochen; dieselbe kann als die eigentliche Ursache der Zersetzung des Manganoxyds durch Säuren und der relativen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 16, 342.

[2]) Bull. soc. chim. 1883, S. 319.

Unbeständigkeit der Manganoxydsalze betrachtet werden. Dieses Streben, vierwerthig zu fungiren, und diesen Zustand zu bewahren, wenn er einmal erreicht ist, bemerken wir, wie bekannt, bei mehreren Gelegenheiten; in der Natur finden wir Pyrolusit in Pseudomorphosen nach Manganit, und es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass es mit weit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist, die Verbindung: Mn_3O_4 durch Glühen von wasserfreiem Manganhyperoxyd als durch Glühen von Manganoxydul oder seinen Verbindungen mit Kohlensäure oder organischen Säuren darzustellen. Im Folgenden sollen zuerst einige Glühungsversuche mit reinem Manganhyperoxyd und Manganoxydoxydul besprochen werden, um danach einige Erscheinungen zu erwähnen, welche mit dem oben genannten in näherer Verbindung stehen, um dabei zugleich die zur Darstellung des essigsauren Manganoxyds angewandten Manganoxyde etwas näher zu beschreiben.

2,295 Grm. reines Manganhyperoxyd wurden in einem Porcellantiegel über einer Bunsen'schen Lampe 56 Stunden und danach über einer kräftigen Iserlohner Lampe ca. 30 Stunden lang geglüht; der Verlust betrug 0,172 Grm., der Rest wog somit 2,123 Grm., während er, wenn die Umbildung zu Mn_2O_3 vollständig wäre, nur 2,084 Grm. wiegen sollte; nach $^1/_4$ Stunde Glühen vor dem Gebläse verlor es weiter 0,045 Grm., so dass es jetzt 2,078 Grm. wog; somit war es jetzt von der Zusammensetzung Mn_2O_3. Bei weiterem Glühen vor dem Gebläse verlor es weiter in $1^1/_2$ Stunde 0,047 Grm. und das Gewicht war dann 2,031 Grm., während Mn_3O_4 2,014 Grm. fordert; danach wurde der Deckel aufgelegt, und das Glühen vor dem Gebläse wiederholt, wobei nach $^1/_4$ Stunde das Gewicht 2,002 Grm. war; somit ist jetzt Mn_3O_4 partiell zersetzt; weiteres Glühen auf dieselbe Weise bewirkte, dass das Gewicht nach einer Stunde 1,977 Grm. war; das Oxyd war jetzt braunroth mit eingemengtem grünem Manganoxydul; bei weiterem Glühen wurde so viel Manganoxydul gebildet, dass der gepulverte Rest nur 0,93 Proc. wirksamen Sauerstoff enthielt, während Mn_3O_4 6,99 Proc. fordert. Eine Untersuchung des Glührückstandes zeigte deutlich, dass das Manganhyperoxyd an den am meisten

erhitzten Stellen am Boden und an den Wänden des Tiegels vollständig in grünes Manganoxydul übergegangen war, während das Oxyd auf der Oberfläche zimmtbraun wie Manganoxydoxydul war.

Ein mit dem vorhergehenden paralleler Versuch wurde in einem Platintiegel vorgenommen, indem 1,759 Grm. reines Manganhyperoxyd über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt wurde; nach 20 Stunden wog der Rest 1,5935 Grm. und bestand demnach aus Mn_2O_3 (berechnet: 1,597 Grm.); inzwischen, nach Glühen während 5 Stunden, war das Gewicht noch niedriger gewesen, indem der Rest damals 1,5855 Grm. wog; somit hat eine Sauerstoffabsorption stattgefunden, wahrscheinlich zu einer Zeit, wo der Gasdruck etwas kleiner gewesen ist. Nach dem Glühen während 20 Stunden wurde eine kräftigere Lampe angewandt, und man bemerkte dann, dass das Gewicht bald grösser, bald geringer wurde; nach ca. 75 Stunden war es 1,590, d. h. nahezu gleich der auf Manganoxyd stimmenden Zahl; der Deckel wurde jetzt aufgelegt und nach zweistündigem Glühen war das Gewicht 1,535 Grm., und das Oxyd war dann zimmtbraun wie Mn_3O_4; entfernt man den Deckel wieder und erhitzt, so bemerkt man eine Vergrösserung des Gewichts, dieses war nach 2 Stunden 1,546; auch hier bemerken wir somit eine Sauerstoffabsorption, welche auch dadurch deutlich wird, dass die Oberfläche des Oxyds, welche vorher zimmtbraun war, jetzt wieder schwarz geworden ist, namentlich in der Mitte des Tiegels, wo die Hitze nicht so stark gewesen ist, und das Manganoxydoxydul daher in einem weniger cohärenten Zustand gegenwärtig war, in welchem es sich beim Erhitzen wieder zu oxydiren vermag.

Die Fortsetzung des Versuchs gab dasselbe Resultat wie beim Glühen des Manganhyperoxyds im Porcellantiegel; beim Erhitzen im bedeckten Tiegel vor dem Gebläse bildete sich zuletzt Manganoxydul. Dies hat schon Pickering[1]) u. A. früher bemerkt, er nimmt aber an, dass die Reduction von reducirenden Gasen herrührt, welche die Poren des Pla-

[1]) Chem. news 1881.

ihns durchdringen. Geuther[1]) hat übrigens Manganhyperoxyd beim Glühen in einem Flintenlauf bis auf Manganoxydul reducirt; vielleicht kann auch hier die Porosität oder der Kohlenstoffgehalt des Metalls einen Einfluss haben.

Jedoch scheint aus dem erstgenannten Versuch, welcher im Porcellantiegel vorgenommen wurde, hervorzugehen, dass die Glühhitze allein genügt, um eine vollständige Reduction zu bewirken, da es kaum möglich ist, dass in diesem Falle reducirende Gase Zutritt haben konnten.

Ein Versuch wurde mit Mn_3O_4 ausgeführt, von welchem 1,171 Grm. in einem Porcellantiegel mit aufgelegtem Deckel vor dem Gebläse $1^1/_2$ Stunde erhitzt wurden; nach dieser Zeit war das Gewicht 1,097 Grm. und nach weiterem Erhitzen nach $^3/_4$ Stunden 1,090 Grm.; bei fortgesetztem Glühen gab er zuletzt einen Rest, welcher nur 1,13 Proc. wirksamen Sauerstoff enthielt. 0,560 Grm. von diesem Produkt wurden wieder auf dieselbe Weise während einer Stunde erhitzt und wogen danach unverändert 0,560 Grm.; die Oberfläche der Masse war aber jetzt zimmtbraun, während sie am Anfang des Versuchs graugrün war; somit hat der untere Theil der Masse etwas Sauerstoff abgegeben, welcher wieder von dem oberen Theil aufgenommen worden ist; reducirende Gase können demnach zwischen dem Deckel und dem Tiegel nicht Zutritt gehabt haben. Dies wurde weiter bestätigt bei einem neuen Versuche, wobei ich das Manganoxydoxydul in einem Rose'schen Tiegel mit verkittetem Deckel und porcellanenem Rohr vor dem Gebläse erhitzte; das Resultat war ganz dasselbe und hier scheint kein Zutritt reducirender Gase möglich zu sein.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Manganhyperoxyd bei starker Weissglühhitze der Luft nach und nach die Hälfte seines Sauerstoffgehalts abgiebt und in Manganoxydul übergeht; Geuther's Versuch wird dadurch bestätigt.

Bei hohen Temperaturen ist somit das Manganoxydul das beständigste von den Manganoxyden.

Dass das Manganoxydoxydul in seinem weniger cohä-

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1865, S. 226.

renten Zustand, wie oben bemerkt, Sauerstoff zu absorbiren vermag, sehen wir auch, wenn wir das nach Moissan's Methode durch Reduction von MnO_2 bei 250° im Wasserstoffstrome gebildete Manganoxydoxydul erhitzen; bringt man von diesem Produkt ein wenig in einen Porcellantiegel und erhitzt gelinde über einer Bunsen'schen Lampe, so wird, wie Moissan angiebt, Sauerstoff aufgenommen, und das Oxyd nimmt eine dunklere Farbe an.

0,4915 Grm. von diesem oxydirten Produkt brauchten nach Behandlung mit Kaliumjodid und Salzsäure 50 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprech. 8,13 Proc. wirksam. Sauerstoff; da das zum Anfang angewandte Oxyd 7,3 Proc. wirks. Sauerstoff enthielt, so sind somit beim Erhitzen 0,83 Proc. Sauerstoff aufgenommen worden.

Die im Vorhergehenden erwähnten Glühversuche geben Resultate, welche in hohem Grade von den Bedingungen abhängig sind, unter welchen sie ausgeführt werden, indem sowohl die Dicke und das Volum des Tiegels, als die Stärke der Lampen von bedeutendem Einfluss sind. Jedoch geht deutlich daraus hervor, dass das Mangan nur mit grosser Schwierigkeit von dem tetravalenten in den divalenten Zustand übergeht, während es umgekehrt häufig von dem divalenten in den tetravalenten Zustand sich umwandelt.

Wir bemerken auch diese Neigung, wenn wir das Manganoxydoxydulhydrat betrachten, welches nach Otto's Methode dargestellt wird und welches im Vorhergehenden öfter erwähnt worden ist. Hier seien einige ausführlichere Analysen von diesem Hydrat mitgetheilt, durch welche einige seiner Eigenschaften besser als früher bekannt werden.

Manganoxyduloxyd nach Otto's Methode[1]) dargestellt.

0,826 Grm. lufttrocknes Manganoxyduloxyd wurden mit verdünnter Salpetersäure bis zum Kochen während einer Stunde erhitzt; das dabei ungelöst gebliebene Manganhyperoxydhydrat lieferte 0,2735 Grm. Mn_3O_4, entspr. 33,11 Proc.

0,941 Grm. lieferten beim Glühen 0,894 Grm. Mn_3O_4; somit war der Verlust 0,047 Grm., oder 5 Proc. Wasser und überschüssiger Sauerstoff und der Gehalt von MnO = 88,36 Proc.

[1]) A. a. O.

0,817 Grm. verloren bei 100° während $2^1/_2$ Stunden 0,017 Grm. oder 2,07 Proc.

1,285 Grm. verloren beim Trocknen über Schwefelsäure in 40 Stunden 0,0225 Grm. oder 1,75 Proc.

0,368 Grm., mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 32,3 Ccm. $^2/_{10}$ normal. Natriumhyposulfit, entsprechend 0,02584 Grm. wirksam. Sauerstoff oder 7,02 Proc.; das lufttrockne Oxyd enthält demnach eben so viel wirksam. Sauerstoff wie geglühtes Mn_3O_4, welches auch aus dem Verhalten gegenüber verdünnter Salpetersäure hervorgeht; da das lufttrockne Oxyd Wasser enthält, muss somit ein Ueberschuss von Manganhyperoxyd gegenwärtig sein.

Nach diesen Analysen ist die Zusammensetzung des nach Otto's Methode dargestellten Manganoxyduloxydhydrat:

3 MnO	88,36	
O	7,02	
$x H_2O$	4,62	(Differenz)
	100,00	

0,893 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Oxyduloxyds lieferten nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure (17 Proc. HNO_3 enthaltend) ein Manganhyperoxydhydrat, welches 0,297 Grm Mn_3O_4 gab, entspr. 23,26 Proc.

0,379 Grm. desselben Oxyds, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 34,1 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprech. 0,02728 Grm. wirksam. Sauerstoff oder 7,19 Proc.

0,5025 Grm. des bei 100° getrockneten Oxyduloxyds lieferten nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein Manganhyperoxydhydrat, welches 0,171 Grm. Mn_3O_4 oder 34,03 Proc. gab.

0,305 Grm. desselben Oxyds, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 28,3 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprech. 0,02264 Grm. wirksam. Sauerstoff oder 7,42 Proc.

Wenn der Verlust, welchen das lufttrockne Manganoxyduloxyd durch Trocknen bei 100° erleidet, und welcher, wie oben angegeben, 2,07 Proc. beträgt, nur Wasser repräsentirt, so konnte dies nur einen sehr geringen Unterschied des Gehaltes an wirksamem Sauerstoff bewirken, indem die 7,02 Thle., welche früher im luftgetrockneten Oxyd auf 100 Thle. kamen, jetzt in 97,93 Thln. von dem bei 100° getrockneten Oxyd sich finden; demnach sollte das bei 100° getrocknete Oxyduloxyd nur 7,16 Proc. wirksam. Sauerstoff enthalten; es enthielt aber 7,42 Proc.; daher muss gleichzeitig mit dem Trocknen eine Sauerstoffabsorption stattfinden.

Otto[1]) giebt an, dass das oben erwähnte Manganoxyduloxydhydrat beim Kochen mit Salmiaklösung nicht angegriffen wird, während H. Rose[2]) für das geglühte Manganoxyduloxyd behauptet, dass es beim Kochen mit Salmiaklösung zersetzt wird, indem MnO in Lösung geht. Es schien mir wenig wahrscheinlich, dass die zwei Oxyduloxyde sich so verschieden verhalten konnten, und ich habe daher diese Frage etwas näher untersucht. Dass H. Rose's Angabe richtig ist, geht aus dem Folgenden hervor:

1,077 Grm. geglühtes Manganoxyduloxyd wurden mit einer concentrirten Salmiaklösung auf dem Wasserbade während einer Stunde erhitzt; das Filtrat von dem ungelösten Rest gab mit Schwefelammonium eine deutliche Manganreaction, und der Rest gab nach Glühen 1,056 Grm. Mn_3O_4; somit waren 0,021 Grm. oder 1,95 Proc. in Lösung gegangen.

1,249 Grm. Mn_3O_4, auf dieselbe Weise behandelt, aber zur Trockne eingedampft, verloren 0,067 Grm. oder 5,44 Proc.

1,409 Grm. Mn_3O_4 mit conc. Salmiaklösung während 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, indem das verdampfende Wasser wieder ersetzt wurde, verloren 0,064 Grm. oder 4,0 Proc.

Es ist wahrscheinlich, dass Otto's Manganoxyduloxydhydrat auch von Salmiaklösung angegriffen werden muss, und ich finde eine Stütze für diese Ansicht darin, dass dieses Oxyd, wenn es nach Otto's Angabe mit Salmiaklösung gekocht worden ist, um überschüssiges Manganoxydul zu entfernen, immer einen Ueberschuss von Manganhyperoxydhydat enthält. Um dieses Verfahren näher zu untersuchen, und zugleich um zu probiren, in wie weit die Zusammensetzung dieses Oxyds einigermaassen constant ist, habe ich eine neue Portion davon dargestellt, indem ich das Produkt nur einmal mit Salmiaklösung kurze Zeit kochte.

Das dabei gebildete schön braune Oxyduloxyd wurde nach sorgfältigem Auswaschen im lufttrocknen Zustande analysirt.

1,2755 Grm. lieferten nach dem Glühen 1,217 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 1,1319 Grm. MnO oder 88,74 Proc.

0,567 Grm. lieferten beim Glühen in einem Sauerstoffstrome 0,559

[1]) A. a. O.

[2]) Handbuch der anal. Chemie, Leipzig 1876, 1, 235.

Grm. Mn_2O_3, von welchen 0,253 Grm. nach Behandeln mit Kaliumjodid und Salzsäure 31,5 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit brauchten, entsprechend 9,96 Proc. wirksam. Sauerstoff; 0,559 Grm. von diesem Manganoxyd entspricht demnach 0,5033 Grm. MnO oder 88,76 Proc.

0.588 Grm. brauchten, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, 50 Ccm. $^2/_{10}$ normal. Natriumhyposulfit, entspr. 6,80 Proc. wirksamem Sauerstoff.

0,559 Grm. lieferten beim Glühen im Luftstrome und Absorbiren des Wassers 0,0245 Grm. Wasser oder 4,38 Proc.

Die Zusammensetzung dieses Manganoxyduloxydhydrats ist demnach:

3 MnO	8,76
O	6,80
H_2O	4,38
	99,94

Dieses Manganoxyduloxydhydrat enthielt demnach weniger wirksamen Sauerstoff, als das früher analysirte, indem auf 95,56 Proc. wasserfreies Oxyd, welche sich darin finden, 6,80 Proc. wirksamer Sauerstoff kommen, welches 7,1 auf 100 entspricht, während wasserfreies Mn_3O_4 in reinem Zustande 6,99 Proc. fordert; der Unterschied ist somit gering.

Durch Erhitzen dieses Hydrats mit einer concentrirten Salmiaklösung (1:5) auf dem Wasserbade während einer Stunde kann man deutliche Mengen von Manganoxydul im Filtrat mittelst Schwefelammonium nachweisen, und der ungelöste Rest giebt nach Auswaschen und wiederholtem Behandeln mit Salmiaklösung noch mehr Manganoxydul ab. Otto's Manganoxyduloxydhydrat wird demnach von Salmiaklösung angegriffen, aber man findet bald eine Grenze, bei welcher es nicht mehr angegriffen wird; dies folgt unmittelbar aus seiner Darstellungsweise, indem das Oxyd durch Einwirkung von Manganhyperoxydhydrat auf eine ammoniakalische salmiakhaltige Lösung von Manganoxydulsalz gebildet worden ist; während der Einwirkung von Salmiaklösung auf das Oxyduloxydhydrat muss bald ein Punkt eintreten, wo man eine solche ammoniakalische salmiakhaltige Lösung von Manganoxydulsalz bekommt, während der ungelöste Rest etwas Manganhyperoxydhydrat enthält; von diesem Augenblick an findet eine Rückbildung von Manganoxyduloxyd statt, und der Rest wird nicht mehr von Sal-

miaklösung angegriffen. Daher wird das nach Otto's Methode durch wiederholtes Auskochen mit Salmiaklösung gereinigte Oxyduloxydhydrat nicht von Salmiaklösung angegriffen, aber es enthält, wegen dieser Darsellungsweise, ein wenig Manganhyperoxydhydrat.

Wird das auf die oben angeführte Weise dargestellte Manganoxyduloxydhydrat, welches 6,80 Proc. wirks. Sauerstoff enthielt, in einem Platintiegel im Sandbade auf 300° bis 330° erhitzt, so nimmt es sehr viel Sauerstoff auf; 1,0582 Grm., welche auf diese Weise ca. 12 Tage lang behandelt wurden, hatten nach dieser Zeit eine schwarze Farbe angenommen und wogen danach 1,0862 Grm.; 0,372 Grm. von diesem schwarzen Oxyd brauchten nach Behandeln mit Kaliumjodid und Salzsäure 51,6 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprechend 11,09 Proc. wirksam. Sauerstoff; die Oxydation ist somit über die Bildung von Mn_2O_3 hinausgegangen; doch kann sie niemals bis zur Entstehung von MnO_2 schreiten, da dieses Oxyd schon bei 210° etwas Sauerstoff abgiebt. J. Post hat früher diese Versuche mit Otto's Manganoxyduloxydhydrat gemacht und giebt an, dass es so viel Sauerstoff bei 250°—300° aufnimmt, als einem Gehalt von 56,9 Proc. MnO_2 entspricht.

Der natürlich vorkommende Manganit vermag auch Sauerstoff aufzunehmen, wenn man ihn im fein gepulverten Zustande mit Wasser anfeuchtet und dann bei 100° trocknet, und diese Behandlung täglich längere Zeit wiederholt. Ich habe auf diese Weise einen Manganit vier Wochen lang behandelt, und nach dieser Zeit enthielt er 9,73 Proc. wirksamen Sauerstoff, während er am Anfange nur 9,18 Proc. wirksamen Sauerstoff enthielt; es scheint somit, dass ein Anfeuchten mit Wasser und darauf folgendes Trocknen genügt, um eine Oxydation der Manganoxyde zu bewirken. Vielleicht spielt dies in der Natur eine Rolle; wir finden Pyrolusit in Pseudomorphosen nach Manganit.

Ich schliesse jetzt diesen Abschnitt meiner Arbeit über die Manganoxyde, wo ich wesentlich das Verhältniss des Manganoxyds zur Eisenoxydgruppe und die Tetravalenz des Mangans besprochen habe; ich bin zur Zeit mit der Unter-

suchung über die Stellung des Mangans zur Platin-Siliciumgruppe beschäftigt; Nicklès' Untersuchungen haben uns hier eine interessante Grundlage für weitere Arbeiten gegeben.

Schliesslich spreche ich Herrn Dr. S. M. Jörgensen meinen herzlichsten Dank aus für die Bereitwilligkeit, womit er Alles, was zu diesen Untersuchungen nöthig war, zu meiner Verfügung gestellt hat.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Mai 1883.

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

II.

(Zugleich Fortsetzung des Bd. 27, S. 497 abgebrochenen Aufsatzes: „Was ist Isatin?")

Eingangs seiner mit Oeconomides veröffentlichten Abhandlung[1]) über Isatin sagt Baeyer[2]) Folgendes:

„Die Geschichte der Experimental-Untersuchungen auf „dem Gebiete des Indigos hat genugsam gelehrt, wie wenig „man sich dabei auf Analogieen, die anderen Zweigen der „organischen Chemie entlehnt sind, verlassen kann, und so „wird es denn auch hier nicht Wunder nehmen, wenn die „nachfolgenden Thatsachen zeigen, dass das Isatin etwas „ganz anderes ist, als die meisten Chemiker geglaubt haben."

Ich kann mir nicht versagen, diesen Satz, welcher, rasch gelesen, unverfänglich scheint, unter das Secirmesser

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2093.

[2]) Der Kürze halber adressire ich mich im Nachfolgenden an Herrn Baeyer allein, welcher für den Inhalt dieser Abhandlung wohl auch hauptsächlich die Verantwortung übernimmt. H. K.

zu nehmen. Der Leser wird sich nachher wundern, wie viel Irriges und Falsches, gepaart mit Selbsttäuschung, der Schreiber mit jenen harmlos scheinenden Worten aussagt.

Ich stelle den letzten Satz voran, dessen Sinn folgender ist:

Bisher hat Niemand gewusst, was Isatin ist, ich (Baeyer) habe „durch die nachfolgenden Thatsachen“ gezeigt, dass es etwas ganz anderes ist, als die meisten Chemiker geglaubt haben.

Ich frage, was haben denn die meisten Chemiker vom Isatin geglaubt, und was glauben Sie, Hr. Baeyer, jetzt, nach Ihren neu gewonnenen Thatsachen, vom Isatin?

Die Sache liegt thatsächlich so: Ein Theil der Chemiker hat sich bescheiden beschieden, vom Isatin vorerst nicht viel mehr zu kennen, als seine empirische Zusammensetzung und seine Beziehungen zu verschiedenen anderen Körpern, es zukünftigen Forschungen überlassend, auch über seine rationelle Zusammensetzung, seine chemische Constitution, Licht zu verbreiten. Zu diesen Chemikern habe auch ich gehört; dieselben zählen indessen nicht zu „den meisten“ Chemikern, von denen Baeyer spricht.

Was haben nun aber diese „meisten“ Chemiker geglaubt? Die Antwort ist: Nichts mehr und Nichts weniger als das, was Kekulé und Baeyer, sodann noch Emmerling und Engler ihnen vorgemalt haben. Ich erinnere mich wenigstens nicht, von irgend einem der „meisten Chemiker“ über das Isatin eine andere Vorstellung aussprechen gehört zu haben, als was denselben von den beiden Ersteren vorgespiegelt ist, wenn hier überhaupt von Vorstellungen, von Ideen die Rede sein kann. Ideen über Isatin haben Kekulé und Baeyer bis heute nicht, sonst hätten sie doch gewiss den Versuch gemacht, wenigstens eine derselben mit Worten auszusprechen.

Baeyer hätte deshalb offen und ehrlich sagen sollen und sagen müssen statt, was die meisten Chemiker vom Isatin geglaubt haben: was ich mit Kekulé bislang geglaubt habe!

Nun kommt die zweite Frage: Was glaubt Baeyer

nunmehr vom Isatin, nachdem er die chemische Literatur mit einer Anzahl neuer Thatsachen bereichert, in seinem Formelbilde das Symbol für ein Atom Wasserstoff von der früheren Stelle an eine andere gerückt, und die vier Striche seiner Hieroglyphe um einen vermehrt hat?

alte Hieroglyphe:	neue Hieroglyphe:
$C_6H_4\begin{matrix}/CO-CO \\ \backslash NH \end{matrix}$ (NH – – CO)	$C_6H_4\begin{matrix}/CO-COH \\ \backslash N \end{matrix}$ (N // COH)

Ich will meine Frage präcisiren, um Hrn. Baeyer den Einwand abzuschneiden, dieselbe sei zu allgemein gestellt. Ich frage also:

1) Zu welcher Körperklasse rechnen Sie jetzt das Isatin?

2) Welche sind die näheren Bestandtheile des Isatins?

3) Welche Vorstellungen machen Sie sich von den Functionen, welche die näheren Bestandtheile, insbesondere das Stickstoffatom, des Isatins haben?

4) Sie sagen, das Isatin ist inneres Anhydrid der Isatinsäure. Wer eine neue Bezeichnung für eine ganze Körperklasse, zumal ein so vages und von vornherein so unverständliches Wort, wie „inneres Anhydrid" in die Wissenschaft einführt, ist verpflichtet, eine allgemein verständliche Definition davon zu geben. Also, Hr. Baeyer,

Was verstehen Sie unter: „*Inneres Anhydrid*"?

Ich weiss, auf keine dieser Fragen bekomme ich eine Antwort, weil Sie dieselben nicht beantworten können.

Sie werden sich damit entschuldigen, wie Sie Eingangs Ihrer citirten Abhandlung schon gethan haben, dass es an Analogiefällen fehle, d. h. an auf anderen Gebieten der Wissenschaft erworbenen Erfahrungen, welche zur Beurtheilung

---

[1]) Definiren ist eine der schwachen Seiten der Structurchemiker, die ja mit Vorliebe sich thunlichster Unklarheit der Vorstellungen, wie ihrer Ausdrücke, befleissigen.

und Ermittelung der Zusammensetzungsweise des Isatins den Schlüssel liefern.

Ich bin ganz dieser Meinung, und es ist mir schon seit Jahren klar, dass das Isatin eine Substanz ist, welche nicht in den Rahmen von bekannten, gut studirten Körpergruppen passt.

Das hat nun aber mich — der ich so gut wie gar nicht experimentell mit Isatin gearbeitet habe — doch nicht abgehalten, darüber nachzusinnen, und vom Boden exact chemischer Principien aus nachzuforschen, was Isatin sei, zu welcher Körperklasse wir es zählen sollen, und wodurch es sich von anderen Verbindungen unterscheide.

Ist dieser Versuch, das Problem zu lösen, vielleicht nicht durchaus gelungen, und auch wenn sich später herausstellen sollte, dass Isatin nicht, wie ich mir denke, Stickstoffbenzoyl-Formyl, noch, wie v. Meyer meint, Stickstoffbenzoyl-Carbinol ist[1]), so haben wir doch wenigstens einen Versuch gemacht, über die Zusammensetzungsweise des Isatins Licht zu erhalten, und haben unsere Vorstellungsweise durch klare Worte ausgedrückt.

Baeyer, von dem das Isatin seit Jahren experimentell bearbeitet ist, hat das nicht vermocht, hat nicht einmal einen Anlauf dazu genommen, weil, wie er sagt, es ihm an Analogieen fehlte; Alles, was er in dieser Richtung leistete, beschränkt sich auf das Malen von unverständlichen und von ihm selbst unverstandenen Hieroglyphen; und weshalb? weil ihm, wie ich darlegen werde, das Zeug für exactwissenschaftliche Forschung abgeht.

Als Griess in meinem Laboratorium die Diazoverbindungen entdeckte, fehlte es auch gänzlich an Analogiefällen, das hat uns aber damals nicht abgehalten, zu versuchen, diese bis dahin ungewöhnliche Zusammensetzung zu erklären. Wir fanden die Erklärung in der Hypothese, dass die Diazoverbindungen zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff ersetzt enthalten.

Als Kekulé die Entstehung der Glycolsäure aus Mono-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 496.

bromessigsäure entdeckte, war er, in typischen Vorurtheilen befangen, nicht im Stande, ihre Zusammensetzungsweise zu verstehen, ich habe ihn damals von meinem Standpunkte aus schnell darüber belehrt, dass sie Oxyessigsäure sei etc.

Als Friedel in dem Produkte der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Aceton einen neuen Alkohol entdeckte, dessen Existenz ich bereits vorausgesagt hatte, dessen Natur er dennoch nicht erkannte, weil ihm zur Interpretation, eben so wie jetzt Baeyer für das Isatin, der Analogiefall fehlte, konnte ich ihm von meinem Standpunkte aus, ohne selbst ein einziges Experiment angestellt zu haben, sagen, was sein Acetonalkohol sei, dass derselbe zu der Classe der secundären Alkohole gehöre u. s. f.

Das hat sich viele Male wiederholt. Kekulé wie Baeyer haben nach Analogieen, nach Mustern sich umgesehen, aber nie selbst die Schlüssel zur Interpretation neuer, ungewohnter Fälle gefunden.

Doch, um Hrn. Baeyer nicht Unrecht zu thun, will ich hier die Interpretation, welche nächst Kekulé er von der Zusammensetzungsweise des Isatins gegeben hat, darlegen.

Als die intimen Beziehungen des Isatins zur Isatinsäure erkannt waren, vermeinte Baeyer seine Aufgabe als Interpret dadurch erfüllt zu haben, dass er ersteres als „Inneres Anhydrid“ der Isatinsäure proclamirte, und dass er das, wenn ich nicht irre, zuerst von Kekulé gemalte Formelbild für das Isatin:

$$C_6H_4\begin{cases} CO-CO \\ NH \end{cases}$$

adoptirte. Dieses Bild hat nun kürzlich auf Grund „neu gewonnener Thatsachen“ einem anderen weichen müssen von folgendem Aussehen:

$$C_6H_4\begin{cases} CO-COH \\ N \end{cases}.$$

Dasselbe unterscheidet sich von jenem dadurch, dass das vorher — um mich Baeyer's trivialer Ausdrucksweise zu bedienen — am Stickstoff sitzende Wasserstoffatom eine

Etage höher gestellt ist, nun an dem einen CO hängt, und dass dafür das N mit einem Strich mehr decorirt ist.

Baeyer hat nirgends ausgesprochen, welche chemische Gedanken in diesem Formelbilde liegen. Ich will das für ihn thun, so weit ich es vermag, und so weit ich mich auf's Uebersetzen von Structurformeln verstehe. Das letzte Formelbild sagt Folgendes aus:

Das Isatin besteht aus zwei zweiwerthigen, und zwei dreiwerthigen „Gruppen", um ausnahmsweise durch den Gebrauch auch dieses unbestimmten und deshalb in der modernen Chemie sehr beliebten Wortes, Baeyer eine Concession zu machen. Die zwei zweiwerthigen sind: C_6H_4 und CO, die zwei dreiwerthigen: COH und N.

Diese vier Gruppen sind, wie das Formelbild aussagt, unter einander so verbunden, dass an der zweiwerthigen Gruppe C_6H_4 mit einer ihrer zwei Affinitäten die zweiwerthige Gruppe CO und mit der dritten Affinität das dreiwerthige N sitzt (klebt, hängt, geleimt, verkittet ist, oder wie Kekulé und Baeyer sonst sich auszudrücken lieben), dass weiterhin die zweite Affinität der Gruppe CO durch „Anlagerung" an die dreiwerthige Gruppe COH befriedigt ist, und dass endlich, um mich wieder der Baeyer'schen Sprache zu bedienen, das N seine beiden, noch ungebrauchten Angelhaken nach dem C der dreiwerthigen Gruppe COH auswirft, sich damit in die beiden, noch vacanten Stellen einhakt.

Nun frage ich, was ist mit dieser Erklärung jenes Formelbildes und mit dem Formelbild selbst gewonnen, sind wir damit auch nur einen kleinen Schritt weiter gekommen, und — was ist denn nun Isatin?

Noch viel complicirter wird die Erklärung des Formelbildes vom Isatin — welche man mir erlassen wird —, wenn man sie mit ihrem „Benzolrest" noch weiter auflöst, wenn man, was Kekulé als vornehmste Aufgabe der Strukturchemie erklärt, auf die Elemente zurückgeht, wodurch Baeyer's Formel des Isatins dann folgendes Aussehen gewinnt:

```
            H
            |
            C
          /   \\
     H—C        C— — C=O
       ||       |      |
     H—C        C      C—O—H
         \    //  \  //
           C        N
           |
           H
```

Die Elasticität dieser Formelbildnerei ist so gross, dass ich mit ihr im Handumdrehen, ohne es zu ahnen, ein neues, isomeres Isatin entdeckt habe, und die Möglichkeit der Existenz noch anderer (Ortho-, Para-, Meta-)Isatine klar vor Augen sehe! — Wenn das Ganze nicht schaale Spiegelfechterei, wenn das Malen solcher Formelbilder mehr als geistlose, mechanische Handarbeit wäre, so könnte ich stolz sein auf diese, mir in den Schooss gefallene Entdeckung, welche Kekulé und Baeyer sich haben entgehen lassen.

Diese meine Strukturhypothese von der Constitution des zweiten Isatins, welche ich dem Studium der Baeyer'schen Bildwerke verdanke[1]), welche ich aber leider eben so wenig, wie er die seinige, in verständliche Worte zu kleiden vermag, drückt sich in folgenden beiden, mehr oder weniger aufgelösten Formelbildern aus:

```
           H
           |
           C ——— C=O
         /   \\    |                          C=O
     H—C       C   |                        / |
       ||      |   N        und     C6H4    N
     H—C       C   ||                        ||
         \   //  \ ||                 ` - - C—O—H
           C       C—O—H
           |
           H
```

[1]) Man spricht bereits von Baeyer's Münchener chemischen Malerschule, und einer von Baeyer veranstalteten Fortsetzung der Münchener (chemischen) Bilderbogen.

Wenn ich solche Strukturformeln, obenan Baeyer's Formel für *Indigo à la Regenschirm*, ansehe, so entschlüpft mir unwillkürlich der Ausruf: „Welch' wunderbare Blasen treibt doch das Hirn in den Köpfen von Kekulé und Baeyer!“ Wie ist es möglich, dass Beide, von Natur gut veranlagt, und so geschickte Experimentatoren, nie eine oder wenigstens seit Jahren keine, die Wissenschaft wirklich fördernde Idee gehabt haben?

Um das zu verstehen, muss man der Geschichte der Chemie während der letzten 30 Jahre aufmerksam folgen.

Kekulé, dem Baeyer stets Trabant geblieben ist, hatte sich durch das bestechende Aeussere der Gerhardt'schen Typentheorie, welche wenig zu denken gab, gewinnen lassen. Er konnte sich nicht entschliessen, den von Berzelius vorgezeichneten Weg chemischer Forschung zu gehen, welcher allerdings beschwerlicher ist, und Nachdenken erfordert, und mochte sich mit den Principien der Radicaltheorie, auch nachdem dieselbe von mir modificirt, und nachdem dargethan war, dass die zusammengesetzten organischen Radicale, entgegen der früheren Annahme, nicht unveränderliche Atomcomplexe sind, nicht befreunden. Er unterstützte Gerhardt in der Intention, die Chemie zu einer beschreibenden, mechanisch-classificirenden Wissenschaft zu machen, wenn überhaupt dieses Streben Anspruch darauf machen kann, wissenschaftlich genannt zu werden, und übertrumpfte denselben mit seiner Erfindung der gemischten Typen.

Kekulé trieb in diesem seichten Fahrwasser, in welches er kühn mit vollen Segeln eingelaufen war, ohne Steuer so lange, bis sein Schiff leck wurde. Es scheiterte zunächst an der Klippe, die Zusammensetzungsweise der Glycolsäure und ihre Beziehungen zur Chloressigsäure und Essigsäure, ferner, nach dem Vorgange von Wurtz, die Constitution der Milchsäure und ihre Beziehungen zur Chlorpropionsäure und Propionsäure, trotz ihrer Einfachheit, richtig zu interpretiren. Ist doch die Typentheorie, wie nachher auch die Strukturchemie, immer steril, und nicht im Stande gewesen, die einfachsten Verhältnisse zu erklären!

Kekulé sah das alsbald selbst ein, hat es aber nicht zugestanden, im Gegentheil nach der Zeit, wo er von der Unzuträglichkeit und Unproductivität der Typentheorie sich längst überzeugt hatte, in seinem Lehrbuche der organischen Chemie sich noch lange den Anschein gegeben, als halte er daran fest.[1])

Anstatt das offen und ehrlich einzugestehen, wurde die Typentheorie sang- und klanglos zu Grabe getragen, todtgeschwiegen. Kekulé hielt Umkehr, aber lenkte nicht in die von Berzelius vorgezeichnete Bahn ein, in deren Verfolgung ich mit meinen Schülern viele Jahre zuvor und später, schöne Früchte erzielt habe; er schoss über das Ziel hinaus, und wurde Begründer der mechanischen Chemie zweiter Auflage, welche den Namen Strukturchemie erhalten hat, und welche, trotzdem dass Baeyer ihm auf's Kräftigste secundirte, an Ideen eben so unproduktiv geblieben ist, wie die selige Typentheorie.

Gerhardt, mit ihm Kekulé und nach diesem Baeyer, wollten nicht zugestehen, dass zusammengesetzte Radicale in den organischen Verbindungen existiren und darin eine ähnliche Rolle spielen, wie die elementaren Atome in der organischen Chemie, dass eben sie, als Ganzes, die Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaft für die Elemente sind, welche damit in chemische Verbindung treten.

Nachdem Frankland die Lehre von der Sättigungs-

---

[1]) Er ist hierin seinem Vorbilde Gerhardt gefolgt, dessen sonderbares Vorgehen in seinem grossen Lehrbuche, mir 1854 in der Vorrede zu meinem ausführlichen Lehrbuche der Chemie zu folgendem Schlusssatze Veranlassung gab: „Bei Abfassung eines chemischen Lehrbuches ist eine gewisse Selbstüberwindung erforderlich, um nicht Hypothesen, welche man selbst für die wahrscheinlich richtigen hält, die aber noch der weiteren Begründung bedürfen, zu bevorzugen. Ich habe mich bestrebt, nicht in diesen Fehler zu verfallen, aber ich habe es nicht ebenso über mich vermocht, wie es in einem neueren Werke (Traité de Chimie organique, par Charles Gerhardt) geschehen ist, Ansichten in den Vordergrund zu stellen, welche von dem Verfasser selbst für falsch gehalten werden.

capacität aufgestellt und durch Thatsachen überreich begründet hatte, nachdem wir zusammen dargelegt hatten, dass der Kohlenstoff in der Mehrzahl seiner Verbindungen als vierwerthiges Element fungirt, griff Kekulé diese Erkenntniss mit Lebendigkeit auf[1]), und lehrte, man müsse, um die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen zu verstehen, auf die Werthigkeit der Atome zurückgehen.

Was Frankland und ich längst als etwas Selbstverständliches angesehen hatten, dass nämlich das Acetyl ein einwerthiges Radical ist, weil die Sättigungscapacität seines zweiwerthigen Carbonyls, nachdem es ein Atom Methyl aufgenommen hat, noch nicht, und eben so wenig befriedigt ist, wie die des einwerthigen Kakodyls, welches ein Atom dreiwerthigen Arsens mit nur zwei Atomen Methyl verbunden enthält, das vermeinte Kekulé dadurch erst klargelegt, das glaubte er dadurch bewiesen zu haben, dass er die elementaren Atome unter sich durch eben so viele Striche verband, als jedes derselben in der Verbindung chemische Affinitäten hat, und das entsprechende Bild auf Papier malte.

Ich habe meine Auffassung von der Zusammensetzungsweise der Kakodylverbindungen, unter diesen beispielsweise des Kakodylchlorids im Jahre 1848, ausführlicher 1849 im Handwörterbuche der Chemie klar dargelegt, und derselben durch die leicht verständliche Formel: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} AsCl$ symbolischen Ausdruck gegeben. Kekulé und Baeyer haben diese meine Ansicht, wie überhaupt die meisten meiner Ideen, zumeist stillschweigend, acceptirt, hernach aber noch eigenen Senf hinzugethan, und z. B. jene von mir für das Kakodylchlorid gewählte Formel nach den Schablonen der Strukturchemie durch ein Bild substituirt, verballhornisirt, welches etwa so aussieht:

---

[1]) Bekanntlich hat Kekulé grosse Anstrengungen gemacht, jene Entdeckung Frankland's zu annectiren und für sein Eigenthum auszugeben, hernach, um doch Etwas mit Recht Sein nennen zu können, das nun auch schon verflossene Dogma der constanten Valenz erfunden.

```
     H
     |
  H—C\
     | \
     H  \
         As—Cl
     H  /
     | /
  H—C/
     |
     H
```

Genug davon!

Anknüpfend an das zuvor über Acetyl und Kakodyl Gesagte ist noch zu bemerken und wohl in Acht zu nehmen, dass nicht Kekulé die chemische Constitution der Essigsäure und der Kakodylverbindungen erforscht hat, und dass keine der Ideen, womit er und Baeyer Hypothesen aufzubauen versucht haben, ihren Köpfen entsprungen ist — von der Fiction und der Mechanik des famosen Benzolrings darf ich wohl schweigen, da in der Wissenschaft für solche Spielereien kein dauernder Platz ist —, dass vielmehr Hofmann, Frankland und ich selbst mit unseren Schülern es gewesen sind, welche ihnen zu ihren chemischen Arbeiten die Schlüssel in die Hände gegeben haben, durch welche sie in den Stand gesetzt wurden, „nach Analogien“ zu arbeiten.

Es ist einmal Zeit und geboten, die Bescheidenheit bei Seite zu stellen, und so frage ich, welchen Antheil haben Kekulé und Baeyer an der Entwickelung unserer heutigen Ansichten über die chemische Constitution der primären, secundären und tertiären Ammoniake, wozu Hofmann den Schlüssel gefunden hat, welchen Antheil haben sie an Frankland's Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente in ihren Verbindungen, ausser dem, dass Kekulé mit Misserfolg versuchte, dieselbe sich anzueignen, und dass er sie durch seine in's Wasser gefallene Fiction von der constanten Valenz corrumpiren wollte.

Welchen Antheil haben die Beiden an der Begründung und Erkenntniss der Constitution der fetten und aromatischen

Säuren als Carbonsäuren, der zwei- und dreibasischen Carbonsäuren, der Constitution der Aldehyde und Ketone, der primären, secundären und tertiären Alkohole, welchen an den Sulfonsäuren, Sulfonen, Sulfoxyden, Sulfinsäuren, Sulfinen, welchen an der Aufklärung der Constitution der Amidosäuren, Diazosäuren, Oxysäuren, als etwa den, dass Kekulé seiner Zeit die Annahme von Hydroxyl in der Glycolsäure und Milchsäure mit Spott übergoss.

Wer hat ihnen die selbst nicht verstandenen Ergebnisse der eigenen Versuche interpretirt?

Baeyer beklagt den Mangel an Analogiefall, und gesteht ein, dass es ihm dadurch, auch nach vieljährigen Arbeiten über Isatin und die verwandten Verbindungen nicht möglich gewesen sei, die Zusammensetzungsweise dieses Körpers zu ermitteln.

Wahrlich ein schlechtes Zeugniss für seine Leistungsfähigkeit. Es war seine Aufgabe, — und Niemand hat sich aus übergrosser freundlicher Rücksichtsnahme auf ihn hineingemischt, — festzustellen, was die Ursache und wie es zu erklären sei, nicht blos, dass das Isatin etwas ganz Anderes ist, als er bislang geglaubt hat, sondern was es denn wirklich ist.

Baeyer vermag das nicht, er überlässt die Ermittelung des Schlüssels zu diesem Räthsel anderen Chemikern.

Und warum kann er wie Kekulé das nicht leisten? Weil Beiden der Sinn für exacte Wissenschaft abhanden gekommen ist, oder wohl richtiger, weil sie, erst in der geistlosen Typentheorie, dann in der eben so geistlosen unproduktiven, mechanischen Strukturchemie befangen, ganz und gar verlernt haben, chemisch zu denken. Sie verstehen nur noch, nach Analogien, nach Schablonen zu arbeiten, nicht geistig selbst zu produciren.

Ein paar schöne, folgewichtige Ideen sind indessen doch, was ich gern anerkenne, in neuerer Zeit aus Baeyer's Laboratorium hervorgegangen, aber es sind nicht Baeyer's Ideen. Ich meine die von den Gebrüdern Fischer zu einer Zeit, wo ihr chemisches Urtheil durch Baeyer's Einfluss

noch nicht ganz gefangen genommen war, gewonnene Erkenntniss, dass das Rosanilin, Aurin und die verwandten Verbindungen Derivate des Methans sind, sodann Hessert's Entdeckung der Constitution der Phtalide, deren geistigen Inhalt Baeyer selbst bis heute nicht begriffen zu haben scheint.

Beim kritischen Durchgehen der Baeyer'schen Abhandlung wird der Leser peinlich berührt durch die Unklarheit seiner Gedanken, den Mangel an Logik und durch die schülerhafte formale Behandlung des Stoffes, woran bisher alle seine Scripturen, von der berühmten Rede an, welche er vor wenigen Jahren vor der Münchener Academie hielt, laboriren, so dass es wirklich den Anschein hat, es fehle Baeyer, wie an solider chemischer, so auch an allgemeiner Bildung.

Gleich der erste Satz der angezogenen Abhandlung S. 2093, welcher lautet: „Trotzdem über die Constitution des Isatins schon viel gearbeitet und noch mehr speculirt ist etc.", ist ohne Ueberlegung geschrieben. Ueber das Isatin, seine Bildungsweisen, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, sein chemisches Verhalten etc. sind viele Versuche angestellt, aber Arbeiten über seine Constitution, d. h. Arbeiten, welche bezwecken, klare Vorstellungen über die Constitution desselben experimentell auf ihren Werth und Haltbarkeit zu prüfen, sind nicht gemacht worden.

Kekulé, dem nachgesagt wird, er habe über die Constitution des Isatins Licht verbreitet, hat weiter nichts gethan, als ein Strukturformelbild entworfen, Baeyer auch nicht mehr, als dass er dieses, von ihm adoptirte Bild um einen Strich bereicherte, und das Zeichen für ein Atom Wasserstoff avanciren liess (s. S. 39 ff.); Emmerling und Engler haben vor 13 Jahren in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1870; Bd. 3, S. 890) auch Strukturformeln für Isatin und Indigo drucken lassen, aber keiner von allen hat bis heute zu sagen, mit Worten auszusprechen vermocht, welchen Sinn ihre Strukturformeln haben.

Die Behauptung, es sei über die Constitution des Isatins viel gearbeitet, ist falsch, aber im Zusammenhange mit dem unmittelbar folgenden Satz wohl dazu angethan, den unerfahrenen Leser glauben zu machen, es sei jetzt Baeyer mit jenem Manöver gelungen, die wahre Constitution des Isatins festzustellen.

In diesem zweiten Satze stösst man auf das Wort: „Isatinsynthese“ (statt Synthese des Isatins); gleich darauf folgt: „Orthoamidophenylglyoxylsäure“. — Ich meine, man soll die Leichtigkeit der Wortbildungen, welche unsere Sprache gestattet, nicht missbrauchen. Wer sich erlaubt, Isatinsynthese zu sagen, wird nicht Anstand nehmen, von „Orthoamidophenylglyoxylsäuresynthese“ zu reden.

Man liest auf derselben Seite: „Zu einem Gemisch von eiskaltem Wasser in fein gepulvertem Isatin etc.“ Ich bin gern geneigt, in diesen Worten einen Druckfehler zu vermuthen (dass nämlich statt „und“ „in“ gesetzt ist), aber in Baeyer's Abhandlungen kommen so viele unverständliche Dinge vor, dass man unmöglich überall das Vorhandensein von Druckfehlern supponiren darf.

In den Zeilen 6 und 7 v. u. folgt dicht hinter einander: „die so erhaltene Masse“ und „die so erhaltene Benzollösung“. — Der Schriftsteller, welcher ein wenig auf sich hält, vermeidet solche Ohr und Auge beleidigende Wiederholungen.

Man sagt auch nicht, was S. 2094 oben steht: „der noch nicht veröffentlichte Schmelzpunkt des Isatins“.

Ein anderer sprachlicher Fehler findet sich auf derselben Seite (vierter Absatz). Dort steht: „Nädelchen, welche bei der Analyse Zahlen gaben.“ — Wer richtig deutsch sich auszudrücken bemüht ist, sagt nicht: die Nädelchen gaben bei der Analyse, sondern correcter: „Nädelchen, deren Analyse Zahlen gab“.

Man sagt auch nicht: „Zahlen, welche in der Mitte zwischen den für das Isatin und den für den Methyläther verlangten liegen.“ Wer verlangt hier überhaupt etwas? —

Der sprachlich Gebildete drückt sich etwa so aus: „Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen den Procentgewichtszahlen für das Isatin und für dessen Methyläther."

Mancher, welcher diese Ausstellungen liest, wird meinen, es sei kleinlich, darüber Baeyer öffentlich Vorhalt zu machen; ich gebe indess zu bedenken, dass Baeyer kein Gymnasiast ist, welchem man solche Fehler allenfalls noch nachsehen kann, sondern Professor an einer der grösseren deutschen Universitäten und Leiter eines der grössten chemischen Laboratorien, von dem man verlangt, dass er seinen zahlreichen chemischen Schülern auch in sprachlicher Hinsicht ein leuchtendes Vorbild sei, welche von ihm lernen sollen, nicht nur, wie man logisch chemisch denkt, sondern auch, wie man das Gedachte in verständlicher Sprache correct ausdrückt.

Meine Kritik wird ihn selbst nicht bessern, denn Baeyer lernt schon nicht mehr Deutsch schreiben, aber sie wird doch manchem jungen Chemiker die Augen öffnen, ihn mahnen, dass er sich des correcten Gebrauchs unserer Sprache befleissige.

Ich schreite in meinem kritischen Gange durch Baeyer's Abhandlung fort, und lenke die Aufmerksamkeit des Lesers auf das, was er S. 2094 über sein Methylisatoid sagt. — Baeyer hat gefunden, dass der Methyläther des Isatins sich nach einiger Zeit zersetzt und in einen gelben Körper übergeht, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, dass derselbe aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nädelchen krystallisirt, und dass dessen procentische Zusammensetzung nahezu in der Mitte liegt zwischen der des Isatins und des Methylisatins.

Baeyer nennt den Körper Methylisatoid, und erachtet ihn als Condensationsprodukt, er sagt, das Methylisatoid ist offenbar ein Condensationsprodukt.

Was verstehen Sie, Herr Baeyer, unter Condensationsprodukt? Bislang sind allgemein diejenigen Produkte so bezeichnet, welche aus zwei oder mehreren Molekülen einer Ver-

bindung durch Vereinigung zu einem neuen Molekül unter Austritt von Wasser hervorgehen. In diesem Sinne sind Phoron und Mesitylen Condensationsprodukte des Acetons genannt. — Sie missbrauchen das Wort zur Bezeichnung des Körpers, welcher aus zwei Molekülen Methylisatin unter Ausscheidung von Methylen, CH_2, hervorgeht, und welcher als Verbindung von gleichen Molekülen Isatin und Methylisatin angesehen werden kann. Sie bringen hiermit wiederum Verwirrung in unsere Begriffe; oder können Sie uns eine andere, präcise Definition von „Condensationsprodukte“ geben? [1])

Das Definiren ist Baeyer's Sache nicht, und so werden wir wohl vergebens auf solche warten müssen, mindestens eben so lange, bis wir eine correcte Definition von „Inneres Anhydrid“ erhalten. — Wozu auch Begriffe, wo Schlagworte zur Verfügung stehen? Und ich füge hinzu: wozu definirende Worte, wo Formelbilder den Mangel an Gedanken, an klaren Vorstellungen vertuschen!

Dass in Baeyer's Abhandlung das beliebte Wort „Gruppe“ lahm geritten wird — auf S. 2096 unten und 2097 oben folgt dreimal dicht hinter einander „Acetylgruppe“ statt „Acetyl“ —, befremdet schon nicht mehr. Nur das Eine nimmt Wunder, dass Baeyer sagt: „Acetylbromisatin“ und nicht acetylgruppirtes oder acetylgruppiges Bromisatin! Das wäre doch consequent.

Was ist eine (chemische) Formel? — Der unbefangene, nüchterne Chemiker wird prompt antworten: Die chemische Formel ist der symbolische Ausdruck eines chemischen Gedankens! Aber wer keine klaren chemischen Gedanken hat? — Für Baeyer ist die Formel etwas anderes. Derselbe hat

---

[1]) Wenn die altmodischen Chemiker, wie Kolbe, soll unlängst ein moderner Strukturchemiker gesagt haben, nur nicht immer verlangten, man sollte das, was man im Sinne hat, in allgemein verständliche Worte kleiden, die Worte auf die Goldwaage legen, und nun gar definiren!

sich ausnahmsweise herbeigelassen, davon eine Definition zu geben, sich darüber auszusprechen, was er unter „Formel" begreift. Diese Definition ist höchst merkwürdig, gewiss Niemand hat eine solche erwartet. Er sagt S. 2097:

„Aus den Analysen der gebromten Isatoidäther ergiebt sich als wahrscheinlichste Formel eine Addition (sic! H. K.) von einem Molekül Isatin und einem Molekül Isatinäther, wofür auch die für ein derartiges Condensationsprodukt verhältnissmässig leichte Löslichkeit spricht.

Wir lernen aus diesem Satze dreierlei:

Erstens, was eine Formel ist. — Baeyer lehrt, die Formel ist eine Addition zweier Moleküle!!

Zweitens, was ein Condensationsprodukt ist. — Baeyer lehrt: Condensationsprodukt ist gleichbedeutend mit Additionsprodukt.

Drittens, was die Condensationsprodukte charakterisirt. — Baeyer lehrt, die Condensationsprodukte zeichnen sich vor den nicht condensirten Verbindungen durch verhältnissmässig leichte Löslichkeit aus! — Wo steht das geschrieben?

Baeyer fährt in seinen unverständlichen Argumentirungen folgender Maassen fort:

„*Das nicht gebromte Methylisatoid macht dagegen durch geringeres Krystallisationsvermögen den Eindruck* (sic! H. K.) *einer complicirteren Verbindung.*"

Wenn ich sagen wollte, die schwefelsaure Magnesia ist vermuthlich ein Condensationsprodukt; dafür spricht ihre verhältnissmässig leichte Löslichkeit und ihr Krystallisationsvermögen; der schwefelsaure Kalk dagegen macht durch seine schwere Löslichkeit und geringeres Krystallisationsvermögen den Eindruck einer complicirteren Verbindung, so würde ich darauf gefasst sein müssen, den Leser ausrufen zu hören: „was redet der Mann doch für fürchterliches Blech!" zumal wenn ich fortführe, „was die Constitution des schwefelsauren Kalks betrifft, so schliesst er sich an das schwefelsaure Blei an, beständig gegen Säuren, sogar gegen Schwefelsäure, unbeständig gegen Alkalien."

Baeyer drückt sich ebenso über seine Isatoide aus, er sagt:

„*Was die Constitution der Isatoidverbindungen betrifft, so schliessen sie sich an das Isatyd an, beständig gegen Säuren, sogar gegen concentrirte Schwefelsäure, unbeständig gegen Alkalien.*"

Welchen Sinn mag Baeyer in die Worte gelegt wissen wollen: „Was die Constitution der Isatoidverbindungen betrifft, so etc."?? — In welcher Beziehung stehen denn die Löslichkeits- und Krystallisations-Verhältnisse zu der Constitution? Möchte sich Baeyer herbeilassen, mit dürren Worten uns auch zu sagen, was er unter „Constitution" versteht.

Die Summe von Unverstand in dieser ganzen Abhandlung ist übergross; Baeyer documentirt durch Veröffentlichung derselben Missachtung des chemischen Publikums, und geringe Achtung seiner selbst. — Ich würde mich tief in die Seele hinein schämen, so etwas zu schreiben und gar drucken zu lassen.

Gehen wir weiter.

Auf den Satz: „Was die Constitution der Isatoidverbindungen betrifft" folgt: „Was die Art und Weise der Entstehung der Isatoide betrifft, so wäre die einfachste Annahme (**wäre?** ich meine doch, es muss heissen: **ist!**), dass Feuchtigkeit eine theilweise Verseifung und dadurch Condensation verursacht."

Condensation durch Verseifung!

Die Sprach- und Begriffs-Verwirrung, welche durch den Missbrauch des Wortes „Verseifen", wie zahlreicher anderer Ausdrücke besonders Kekulé und Baeyer verschuldet haben, ist so gross, dass, wie ich glaube, kein Strukturchemiker daran Anstoss nehmen würde, wenn ich, hier nach Baeyer's Vorgange, mich über den Process der Zersetzung des Kupfervitriols durch Kalilauge etwa so aussprechen wollte:

„Was die Art und Weise der Entstehung des schwefelsauren Kalis betrifft, so findet unter Ausscheidung von Kupferoxydhydrat vollständige Verseifung und dadurch Condensation

statt“ (das schwefelsaure Kali ist hier Seife und Condensationsprodukt zugleich).

Das ist Strukturphilosophie!

Was Baeyer unter „vollständiger Beständigkeit“ (S. 2099) versteht, wird er zu sagen den Lesern schuldig bleiben, ebenso, welche Theorie er im Sinne hat, wenn er sagt (S. 2099): die Isatinsäure kann der Theorie nach zwei verschiedene Aethylderivate geben.

Mag Baeyer im Sinne haben, welche Theorie er will, so erweist sich diese Behauptung nach kurzer Erwägung ebenso falsch, als sie von ihm mit grosser Bestimmtheit ausgesprochen ist. — Es sind mindestens drei Aethylderivate der Isatinsäure denkbar, dasjenige, welches als der eigentliche Isatinsäureäther anzusprechen ist, sodann das Derivat, welches das Aethyl als Ersatz eines der beiden Amidwasserstoffatome der Isatinsäure besitzt, das dritte dasjenige, welches eins der vier Wasserstoffatome des amidirten Phenyls durch Aethyl substituirt enthält. — Folgende Formeln sind symbolische Ausdrücke für diese Auffassungen:

$$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}CO\right)'COOC_2H_5$$

Amidobenzoyl-Carbonsäureäthyläther

$$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH, C_2H_5\end{matrix}\right\}CO\right)'COOH$$

Aethylamido-benzoyl-Carbonsäure

$$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_5\\H_2N\end{matrix}\right\}CO\right)'COOH$$

Amido-Aethylbenzoyl-Carbonsäure

Von letzterer Verbindung sind sogar mehrere Modificationen denkbar.

Nur dreist behaupten, scheint Baeyer zu meinen, ob's nachher wahr ist oder nicht, ist mir gleich. Wird doch Alles, was ich sage, von meinen nachsichtigen, strukturmodernen Lesern auf Treu und Glauben für baare Münze genommen, und nicht viel darüber nachgedacht, was Wahrheit, was Dichtung ist.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Zur Kenntniss des Knallquecksilbers;

vorläufige Mittheilung

von

A. Ehrenberg.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche schliessen sich an die von Prof. Carstanjen und mir veröffentlichten[1]) an.

Wässrige Rhodanwasserstoffsäure wirkt nicht in gleicher Weise wie Salzsäure (unter Bildung von salzsaurem Hydroxylamin) auf Knallquecksilber ein, sondern es entsteht neben Rhodanquecksilber Rhodanammonium unter Abspaltung des gesammten Kohlenstoffs vom Knallquecksilber als Kohlensäure. Der Vorgang wird durch folgende Formel erläutert:

$$CHgNO_2NC + 4HCNS + 2H_2O = Hg(CNS)_2 + 2CO_2 + 2NH_4CNS.$$

Aus dem Rohprodukt erhält man zunächst Doppelverbindungen von Rhodanammon mit Rhodanquecksilber von ähnlicher Zusammensetzung, wie die von Fleischer[2]) beobachteten Körper. Nach Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff resultirt nur Rhodanammonium.

Rhodanammonium und Rhodankalium zersetzen das Knallquecksilber in gleicher Weise, wie die Chloralkalien. Fulminursaures Salz und Rhodanquecksilber entstehen, welche sich zunächst in Gestalt von Doppelverbindungen ausscheiden, während der Ueberschuss der leicht löslichen Rhodanalkalien in der Mutterlauge zurückbleibt.

Erhitzt man Knallquecksilber mit Schwefeläthyl unter Zusatz von Wasser oder Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, und kocht das Produkt mit Wasser aus, so erhält man Schwefelquecksilber, fulminursaures Quecksilber und fulminursaures Ammon.

Schwefelkohlenstoff, unter gleichen Verhältnissen mit

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 232 ff.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 230.

Knallquecksilber eingeschlossen, liefert ebenfalls Schwefelquecksilber und fulminursaures Ammon.

Bei absolutem Fernhalten von Wasser erhält man andere Produkte, so dass anzunehmen ist, das fulminursaure Ammon sei ein durch die Wirkung des Wassers entstehendes Zersetzungsprodukt.

Ich werde über die Details der Arbeit berichten nach Klarstellung dieser Vorgänge, sowie nach Beendigung der Untersuchung über die Einwirkung von Alkylchloriden und Säurechloriden auf Knallquecksilber, wobei, wie ich glaube, alkylsubstituirte Hydroxylamine und Hydroxamsäuren gebildet werden.

Dresden, hygienisches Laboratorium der Albertstadt, im Juni 1883.

Ueber die Verflüssigung des Sauerstoffs und die Erstarrung des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols;

von

S. v. Wroblewski und **K. Olszewski.**[1])

Die Resultate, zu welchen Cailletet und R. Pictet in ihren schönen Arbeiten über die Verflüssigung der Gase gekommen sind, erlaubten zu hoffen, dass die Zeit nicht fern ist, wo man im Stande sein wird, den flüssigen Sauerstoff ebenso leicht in einer Glasröhre zu beobachten, wie dies gegenwärtig mit der flüssigen Kohlensäure der Fall ist. Die einzige Bedingung dazu war die Erreichung einer hinreichend niedrigen Temperatur. In einer vor einem Jahre

---

[1]) Aus dem „Anzeiger" der Wiener Akademie der Wissenschaften No. IX (1883).

publicirten Abhandlung[1]) hat Cailletet das flüssige Aethylen als ein Mittel zur Erreichung einer sehr niedrigen Temperatur empfohlen. Das verflüssigte Gas siedet nämlich unter dem atmosphärischen Drucke bei — 105°, wenn man die Temperatur mit einem Schwefelkohlenstoff-Thermometer misst. Cailletet selbst comprimirte den Sauerstoff in einer sehr engen Glasröhre, die in dieser Flüssigkeit auf — 105° abgekühlt war. Im Augenblicke der Expansion sah er „une ébullition tumultueuse qui persiste pendant un temps appréciable et ressemble à la projection d'un liquide dans la partie du tube refroidi. Cette ébullition se forme à une certaine distance du fond du tube. Je n'ai pu reconnaître — fügt er hinzu — si ce liquide préexiste ou s'il se forme au moment de la détente, car je n'ai pu voir encore le plan de séparation du gaz et du liquide.“

Da einer von uns[2]) neulich einen neuen Apparat für hohe Drucke construirt hat, mit welchem man verhältnissmässig grosse Gasmengen dem Drucke von einem paar Hundert Atmosphären auszusetzen im Stande ist, so wollten wir, uns dieses Apparates bedienend, die Temperaturen im Augenblicke der Expansion studiren. Diese Versuche führten uns bald zur Entdeckung einer Temperatur, bei welcher Schwefelkohlenstoff und Alkohol erstarren und Sauerstoff sich mit grosser Leichtigkeit vollständig verflüssigt. Diese Temperatur erreicht man, wenn man das flüssige Aethylen im Vacuum sieden lässt. Die Siedetemperatur hängt in solchem Falle von der Güte des erhaltenen Vacuums ab. Bei der Verdünnung, welche uns zu erreichen bis jetzt möglich gewesen ist, sinkt die Temperatur bis auf — 136°. Diese Temperatur, sowie alle anderen Temperaturen haben wir mit dem Wasserstoff-Thermometer gemessen.

Die kritische Temperatur des Sauerstoffes ist niedriger als diejenige, bei welcher das flüssige Aethylen unter dem Drucke von einer Atmosphäre siedet. Die letztere ist nicht

---

[1]) Compt. rend. 94, 1224—1226.
[2]) S. v. Wroblewski.

— 105°, wie man es bis jetzt angenommen hat, sondern liegt zwischen — 102° und — 103°, wie wir es mit unseren Thermometern gefunden haben.

Aus einer Reihe von Beobachtungen, die wir am 9. April d. J. ausgeführt haben, entnehmen wir als ein Beispiel folgende Zahlen, um ein Begriff von der Sachlage zu geben.

Temperatur.	Druck in Atmosphären, unter welchem der Sauerstoff sich zu verflüssigen angefangen hat.
— 131,6°	26,5
— 133,4°	24,8
— 135,8°	22,5

Wir behalten uns die Mittheilung der definitiven Zahlen vor.

Der flüssige Sauerstoff ist farblos und durchsichtig wie die flüssige Kohlensäure. Er ist sehr beweglich und bildet einen schönen Meniscus.

Was den Schwefelkohlenstoff anbetrifft, so erstarrt er bei etwa — 116° und wird wieder flüssig bei etwa — 110°. Der absolute Alkohol wird bei — 129° zähflüssig wie Oel und erstarrt zu einer festen Masse bei etwa — 130.5°. Auch hier behalten wir uns die Mittheilung der definitiven Zahlen vor.

Ueber die Verflüssigung des Stickstoffs und des Kohlenoxyds[1];

von

Denselben.

Nachdem es uns gelungen war, den Sauerstoff vollständig zu verflüssigen[2], versuchten wir auf dieselbe Weise

[1]) Aus dem Anzeiger der Wien. Akad. d. Wiss. vom 4. Mai 1883, No. XI.

[2]) S. den vorigen Aufsatz.

Stickstoff und Kohlenoxyd in den flüssigen Zustand überzuführen.

Die Verflüssigung dieser beiden Gase ist bedeutend schwieriger, als diejenige des Sauerstoffs und geschieht unter so ähnlichen Verhältnissen, dass es uns vorläufig unmöglich ist zu sagen, welches von beiden Gasen sich leichter verflüssigt.

Bei der Temperatur von etwa $-136°$ und unter dem Drucke von etwa 150 Atmosphären verflüssigt sich weder Stickstoff noch Kohlenoxyd. Die Glasröhre mit dem Gase bleibt vollständig durchsichtig und keine Spur von Flüssigkeit ist zu bemerken. Wird das Gas plötzlich von dem Drucke befreit, so sieht man in der Röhre mit dem Stickstoff ein gewaltiges Aufbrausen von Flüssigkeit, welches nur mit dem Aufbrausen der flüssigen Kohlensäure in einer Natterer'schen Röhre zu vergleichen ist, wenn die letztere in ein Glas mit heissem Wasser gestellt wird. Beim Kohlenoxyd tritt das Sieden nicht so stark auf.

Wird aber die Expansion nicht zu schnell gemacht und lässt man den Druck nicht unter 50 Atmosphären sinken, so verflüssigt sich sowohl Stickstoff wie Kohlenoxyd vollständig, die Flüssigkeit zeigt einen deutlichen Meniscus und verdampft sehr rasch.

Die beiden Gase können also nur binnen weniger Secunden als Flüssigkeiten im statischen Zustande erhalten werden. Um sie länger in diesem Zustande zu halten, müsste man eine etwas tiefere Temperatur haben, als das Minimum, welches uns zu erreichen bis jetzt möglich gewesen ist.

Stickstoff und Kohlenoxyd im flüssigen Zustande sind farblos und durchsichtig.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure;

Nachtrag

von

H. Kolbe.

Im vergangenen Jahre theilte ich als Ergebniss einer kleinen Versuchsreihe mit[1]), dass die Kohlensäure ein vorzügliches Mittel sei, Ochsenfleisch vor Fäulniss zu bewahren, etc.

Herr Prof. Gunning (in Amsterdam) war so freundlich, mir vor einigen Wochen gelegentlich zu schreiben, dass diese Beobachtung schon im vorigen Jahrhundert gemacht sei, und dass Hermbstädt in seinem 1791 erschienenen „Systematischen Grundriss der allgemeinen Experimentalchemie etc.“ darüber berichtet habe.

Herr Prof. Gunning hat die Güte gehabt, mich auf meine Bitte von jener Schrift Einsicht nehmen zu lassen; ich bin dadurch in den Stand gesetzt, daraus das auf die fäulnisswidrigen Wirkungen der Kohlensäure Bezügliche als Nachtrag zu meiner früheren Mittheilung hier zur weiteren Kenntniss zu bringen.

Auf S. 162 des Hermbstädt'schen Grundrisses etc. ist Folgendes zu lesen:

„Luftsäure (i. e. Kohlensäure) widersteht der Fäulniss.“

„Frisches Fleisch, das in einem Gefäss mit Luftsäure aufbewahrt wird, widersteht der Fäulniss länger, als wenn es sich in gemeiner Luft befindet.“

„Ein schon in Fäulniss gegangenes Fleisch verliert in der Luftsäure seine bläuliche Farbe, und wird wieder roth.“

---

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 249 ff.

„Hieraus muss man schliessen, dass die Luftsäure ein fäulnisswidriges Mittel ist, das selbst die schon angefangene Fäulniss stören kann. Hierauf gründet sich ihre Anwendung als Klystier, bei faulen Krankheiten, welche Perceval zuerst empfohlen hat etc.“

Nach abermals 100 Jahren dürfte die Kohlensäure als geschätztes Arzneimittel im häufigen Gebrauche sein.

Versuche über Darstellung von Nitrophenetol.

In Bd. 27, S. 425 sprach ich am Schluss einer kurzen Mittheilung über „Einfache Darstellungsweise von Phenetol“ die Vermuthung aus, es werde voraussichtlich Nitrophenetol durch Erhitzen von ätherschwefelsauren Salzen mit Nitrophenol-Natrium eben so leicht entstehen, wie Phenetol aus ätherschwefelsaurem Kali und Phenolnatrium hervorgeht.

Herr Kauder hat in meinem Laboratorium Versuche in dieser Richtung angestellt, und Folgendes ermittelt.

Eine concentrirte wässrige Lösung nahezu gleicher Moleküle von Nitrophenol-Natrium und ätherschwefelsaurem Kali, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen, im Oelbade von 160°—170°, anhaltend erhitzt und hernach destillirt, liefert nur sehr wenig Nitrophenetol, gleichviel, ob Ortho- oder Paranitrophenol verwendet wurden, auch dann nicht mehr, als dem Gemisch etwas Natronlauge hinzugefügt war.

Als derselbe Versuch unter verstärktem Drucke in hermetisch verschlossenen Glasröhren vorgenommen wurde, explodirten dieselben meist, ehe die Temperatur des Oelbades 150° erreicht hatte, die mit dem Salze des Orthonitrophenols beschickten eben so leicht, wie die, welche Paranitrophenol-Natrium und ätherschwefelsaures Kali enthielten.

In Folge dieser Erfahrung haben wir Abstand genommen, die Natronsalze der beiden Nitrophenole mit wässrigen Lösungen der ätherschwefelsauren Salze im Autoklav zu erhitzen. — Ich glaube, vor Ausführung dieser Versuche wegen der Gefahr des Explodirens warnen zu sollen.

H. Kolbe.

Berichtigung;

von

E. Schulze.

In einer Abhandlung, welche unter dem Titel: „Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von Lupinus luteus“ von J. Barbieri und mir vor Kurzem in diesem Journal[1]) veröffentlicht wurde, ist auf S. 359 aus Versehen die Angabe gemacht worden, dass der aus den genannten Keimlingen abgeschiedene Lecithin-artige Körper (welcher jedoch nicht in reinem Zustande erhalten wurde) in Aether unlöslich gewesen sei. Dies ist dahin zu berichtigen, dass er sich in dem genannten Lösungsmittel, besonders in der Wärme, ziemlich leicht löst, unter Hinterlassung eines nicht beträchtlichen Rückstandes; in Wasser dagegen ist er unlöslich. — Ferner ist in der genannten Abhandlung noch Folgendes zu corrigiren: Auf S. 343 ist die auf die erste Anmerkung hinweisende Ziffer 1 in die zweite Zeile von oben hinter das Wort „umkrystallisirt“ zu rücken. Auf S. 346 in der Anmerkung ist „194,46“ statt „194,4“ zu setzen, auf S. 350 in der 15. Zeile (von oben) „1½—2 Th.“ statt „1—2 Th.“ und in der 21. Zeile (von oben) „circa ½ pCt.“ statt „½ pCt.“

[1]) Bd. 27, S. 337 ff.

Hydroxylamin aus Knallquecksilber.

A. Steiner beschreibt (Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 1484) unter der Ueberschrift: „Ueber die Umwandlung der Fulminate in Hydroxylamin" die Bildung von salzsaurem Hydroxylamin durch Eintragen von Knallquecksilber in concentrirte Salzsäure. Es ist Herrn Steiner offenbar entgangen, dass ich, in Gemeinschaft mit A. Ehrenberg, unter dem 15. März 1882, genau dieselbe Reaction nicht nur ausführlich schilderte, sondern auch quantitativ verfolgt habe.[1])

Auch Versuche, das Metall des Knallquecksilbers durch Alkoholradicale zu ersetzen, wird Herr Steiner a. a. O. finden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

E. Carstanjen.

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 232.

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

III.

(Fortsetzung und Schluss des S. 55 unterbrochenen Ganges.)

Mein kritischer Gang nähert sich nun dem Paragraph IV S. 2100 der Abhandlung von Baeyer und Oeconomides, „Theoretisches“ überschrieben. Der erste Satz dieses höchst merkwürdigen Capitels lautet:

„Acetylisatin wird von Kalilauge unter Bildung von acetylisatinsaurem Kali gelöst. Aethylisatin liefert erst Isatinkalium, und dann isatinsaures Kali. Es geht hieraus hervor, dass das Aethyl eine andere Stellung einnehmen muss, als das Acetyl, und zwar, dass es an ein Sauerstoffatom gebunden sein muss, da das Acetyl am Stickstoff sitzt.“ (sic! und Logik! H. K.)

Der sprachlich Gebildete sagt nicht: „es geht hieraus hervor, dass das Aethyl eine andere Stellung einnehmen muss, sondern dass es einnimmt, auch nicht: „dass es an ein Sauerstoffatom gebunden sein muss“, sondern „dass es gebunden ist“, wenn anders die ganze Auffassung richtig ist. — Von **Müssen** ist in der Chemie überhaupt keine Rede.

Wunderbar ist Baeyer's Logik: „Da das Acetyl am Stickstoff sitzt“, um mich dieser trivialen Sprechweise zu bedienen, „so muss das Aethyl an ein Sauerstoffatom gebunden sein!“ Wie nun, wenn das Acetyl des Acetylisatins nicht am Stickstoff sitzt, — und ich halte diese Vorstellung für grundfalsch —, ist dann das Aethyl — um auch diese Ausdrucksweise beizubehalten — nicht an ein Sauerstoffatom gebunden?

Als ich jenen Satz zum ersten Male las, sah ich im Geiste ein Kränzchen von chemischen Atomen, den

einen Theil der Gesellschaft sitzend, die anderen an einander gebunden und stehend. Baeyer hat uns leider die Mittheilung darüber vorenthalten, worauf das Acetyl neben dem Stickstoff sitzt (es giebt Stühlchen verschiedener Art), und ob das Aethyl, welches, an ein Sauerstoffatom gebunden, zum Stehen verurtheilt ist, hinter Sauerstoffs Stühlchen stehen muss, u. s. w. Sonst ist diese Gesellschaft von Atomen so hübsch von ihm geschildert, dass man vermeint, sogar den Klatsch zu hören, der da geführt wird.

Wenn ich S. 44 sagte: „Wunderbare Blasen treibt doch das Hirn in Baeyer's Kopfe, so liefert mehr noch, als der eben beleuchtete, der darauf folgende Satz weiteren Beweis dafür. Die Sache, um welche es sich hier handelt, liegt so:

Es ist Baeyer (nebst Suida) gelungen, aus Isatin resp. Bromisatin durch Austausch von Wasserstoff gegen Aethyl und gegen Acetyl, äthylirtes resp. acetylirtes Isatin darzustellen, und er hat gefunden, dass ersteres, wie die analog zusammengesetzten Aether des Isatins, wenig beständig ist, das Acetylisatin dagegen grössere Beständigkeit hat. Er schliesst daraus, dass es zwei verschiedene Wasserstoffatome im Isatin sind, welche durch Aethyl und durch Acetyl substituirt werden, wenn anders das der Sinn seiner schon citirten Worte ist: „Es geht hieraus hervor, dass das Aethyl eine andere Stellung einnehmen muss als das Acetyl.“ Auch diese Vorstellung halte ich für irrig, für unmotivirt (s. folgende Abhandlung).

Ganz absonderlicher Art ist nun aber die Schlussfolgerung, welche Baeyer aus der Wahrnehmung zieht, dass aus dem Isatin, je nach den Bedingungen, Acetylisatin und Aethylisatin erzeugt werden. Er folgert nämlich hieraus, dass zwei isomere Isatine existiren müssen, von denen das eine (durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid) Acetylisatin, das andere (durch Behandeln der Silberverbindung mit Jodäthyl) Aethylisatin liefert. — Er spricht das mit den Worten aus:

„Dem Acetyl- und dem Aethylisatin liegen daher zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_8H_5NO_2$

zu Grunde, und es fragt sich, welche von den Beiden mit dem gewöhnlichen Isatin identisch ist.“

Ich gestehe, solche Verworrenheit chemischer Vorstellungen habe ich selbst Baeyer nicht zugetraut. Mit ganz gleichem Rechte würde man Folgendes sagen können:

Benzoëaldehyd giebt durch Digeriren mit starker Salpetersäure Nitrobenzoëaldehyd, durch Einleiten von Chlor Chlorbenzoyl:

Benzaldehyd	$C_6H_5 . COH$
Nitrobenzaldehyd	$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_2 \end{matrix} \right\} . COH$
Chlorbenzoyl	$C_6H_5 . COCl.$

Von diesen beiden Derivaten des Benzoëaldehyds ist das eine, Chlorbenzoyl, wenig beständig, zersetzt sich leicht schon mit Wasser, das andere hat viel grössere Beständigkeit, bleibt in Berührung mit Wasser unverändert. Dem Chlorbenzoyl und dem Nitrobenzaldehyd liegen daher zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung C_7H_6O zu Grunde, und es fragt sich, welche von beiden mit dem gewöhnlichen Benzaldehyd identisch ist. — So würde Baeyer raisonniren!

Man kann solchen Scherz noch weiter treiben, und aus Baeyer's Auffassung der Verhältnisse und chemischen Vorgänge, folgende weitere Schlüsse ziehen: Es muss eine grosse Zahl isomerer Essigsäuren geben, von denen die eine mit Chlor Trichloressigsäure, die andere Monochloressigsäure, von denen die eine mit Chlorphosphor Acetylchlorid, eine andere mit Schwefelphosphor Thiacetsäure liefert etc. etc.

Baeyer sagt, die Entscheidung darüber sei sehr leicht zu treffen, welches von den beiden Isatinen (das des Acetylisatins oder das des Aethylisatins) mit dem gewöhnlichen Isatin identisch sei[1]); er trifft folgende Entscheidung:

---

[1]) Möchte es Baeyer doch gefallen, uns auch darüber zu belehren, welches der beiden Benzaldehyde, das dem Chlorbenzoyl oder

Das Isatin des Aethylisatins entspricht dem freien Isatin, weil das Aethylisatin dieselbe Farbe hat (Oh! welche Logik! H. K.), wie das Isatin, und weil es durch einfache Verseifung (sic!) Isatinkalium bildet. Das Acetylisatin aber enthalte deshalb nicht das bekannte Isatin, weil durch Behandeln mit Kalilauge nicht isatinsaures, sondern acetylisatinsaures Kali entsteht, und weil dieses hellgelb gefärbt ist.

Ich weiss, man hat es mir im höchsten Grade verübelt, ja man hat mich verlästert, weil ich in Baeyer nur den mechanischen Experimentator respectire, und weil ich ihm nachgewiesen habe, dass er nicht klar, nicht logisch, überhaupt nicht chemisch denken kann, und dass es ihm durchaus an chemischen Ideen fehlt. Wen Vorstehendes von der Richtigkeit dieser Beurtheilung noch nicht überzeugt, dem wird vielleicht das, was Baeyer's Abhandlung im weiteren Verlauf bringt, und was ich hier eingehend beleuchten will, die Augen öffnen.

Derselbe spricht sich S. 2100 über die Constitution des Acetylisatins weiter dahin aus, dass über dieselbe kein Zweifel herrschen könne; man höre weshalb:

„*Weil ein Körper, der durch Wasserverlust aus einer*[1]) *Acetamidophenylglyoxylsäure entsteht und keine Säure ist, nur eine Formel haben kann.*“

Welch' wunderbares Naturgesetz!, würdig, den zahlreichen Gesetzen, womit Gerhardt, Laurent und Kekulé die chemische Welt einst beglückt haben, zur Seite zu stehen.

Baeyer versucht, diesen Satz durch folgende Hieroglyphe zu unterstützen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,COOH\\ N(C_2H_3O)\,H\end{matrix}\right. - H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,CO\\ N(C_2H_3O)\end{matrix}\right. .$$

das dem Nitrobenzaldehyd zu Grunde liegende, mit dem gewöhnlichen Benzaldehyd identisch ist.

[1]) Baeyer sagt nicht: „aus Acetamidophenylglyoxylsäure“, sondern „aus einer Acetamidophenylglyoxylsäure“, und giebt so dem einzelnen Falle eine Verallgemeinerung von der Weite, dass der Satz wie ein Gesetz klingt.

Welchen Sinn hat diese Hieroglyphe für Acetylisatin? Ich kann nichts Anderes herauslesen, als Folgendes: Das Acetylisatin ist eine Verbindung des zweiwerthigen Phenylens, dessen zwei Affinitäten befriedigt sind durch $^1/_4$ Kohlenstoffaffinität und $^1/_3$ Stickstoffaffinität. Den übrigen $^3/_4$ Kohlenstoffaffinitäten ist Genüge geleistet durch Vereinigung mit einem Atom Sauerstoff und der halben Affinität von zweiwerthigem Carbonyl, welches dadurch einwerthig geworden ist, dass es die zweite der noch vacanten Affinitäten des Stickstoffs in Anspruch genommen hat, dessen letzte, dritte Valenz durch Acetyl abgesättigt ist.

Es giebt mehrere Acetamidophenylglyoxylsäuren, eine, welche Baeyer im Sinne zu haben scheint, die Benzoylcarbonsäure, welche eins der Wasserstoffatome ihres Phenyls durch acetylirtes Amid substituirt enthält:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\ NH, C_2H_3O\end{matrix}\right\}CO.COOH,$$

Daneben ist noch eine andere, Amidoacetylbenzoyl-Carbonsäure, denkbar, nämlich die, welche ein Atom Wasserstoff ihres Phenyls durch Amid, und ein zweites durch Acetyl ersetzt enthält:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\ C_2H_3O\\ H_2N\end{matrix}\right\}CO.COOH.$$

Es steht der Annahme nichts entgegen, dass diese beiden isomeren Acetylisatinsäuren durch Abspaltung der Elemente von Wasser zwei isomere Acetyl-Isatine geben, mit zwei verschiedenen Formeln — denn auf die Formeln kommt es ja Baeyer hier, wie immer, hauptsächlich an.

Baeyer's Behauptung, dass der aus Acetylisatinsäure (seine Acetamidophenylglyoxylsäure) durch Wasserverlust (wie er sich ausdrückt, sie enthält aber kein Wasser!) entstehende Körper (Acetylisatin), welcher keine Säure ist, nur eine Formel haben könne, ist irrig. Der Acetylisatinsäure von der Zusammensetzung: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\ NH, C_2H_3O\end{matrix}\right\}CO.COOH$ ge-

hört das Acetylisatin: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CO(C_2H_3O)$ zu; der anderen Acetylisatinsäure: $C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O\\NH_2\end{matrix}\right\}CO.COOH$ das Acetylisatin: $C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$. Es sind sogar noch mehr mit letzterem isomere Verbindungen denkbar.

Für das Aethylisatin dagegen und für das Isatin selbst sind, sagt Baeyer, drei Formeln möglich, nämlich:

1) $C_6H_4\langle{}^{COC(OH)}_{N}$ (C(OH) doppelt an N gebunden)

2) $C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO}_{N}$ (CO an N gebunden)

3) $C_6H_4\langle{}^{CCO(OH)}_{N}$ (C doppelt an N gebunden).

Und wie findet nun Baeyer, welche dieser drei Hieroglyphen der richtige Ausdruck für die Constitution des Isatins sei? Durch eine höchst wunderbare Manipulation. Er schliesst zwei derselben, welche ihm nicht gefallen, aus, so dass eine übrig bleibt, die dann die richtige sein muss; das ist hier No. 1. Und wie lautet die Argumentation gegen die Annehmbarkeit von No. 2 und No. 3?

Man höre und staune. — No. 3 enthält, sagt Baeyer, eine Carboxylgruppe mit einem sauerstofffreien **Rest** (sic! H. K.) verbunden, und trägt daher nicht dem ketonartigen Verhalten des Isatins Rechnung!!!

Baeyer hat sich allein mit diesem Satze den Anspruch auf eine Strukturprämie für das Verdienst möglichst unverständlicher Ausdrucksweise erworben.

Derselbe hat an dem von ihm erfundenen Formelbild No. 3 auszusetzen, dass es dem ketonartigen Verhalten des Isatins nicht Rechnung trage. Möchte es doch Hrn. Baeyer gefallen, sich deutlich darüber auszusprechen, was er unter: „**ketonartiges Verhalten**“ versteht, und wie eine Formel beschaffen sein muss, die dem ketonartigen Verhalten der betreffenden Verbindung Rechnung trägt!

Das von ihm gleichfalls erfundene Formelbild No. 2 findet, wie er sagt, deshalb keine Gnade vor seinen Augen, weil es mit der Indigobildung aus Isatinchlorid nicht übereinstimmt.

Wunderbare Logik! Was in aller Welt hat die Bildung des Indigos aus Isatinchlorid mit jenem Formelgebilde für Isatin zu thun? — Es macht den Eindruck, als komme es Baeyer hier nur darauf an, irgend ein, wenn auch noch so sehr an Haaren herbeigezogenes Argument anzugeben, um seine sog. Formel No. 2 zu discreditiren, und um damit dann seine Formel No. 1 in desto glänzenderes Licht zu stellen.

Ueberhaupt neu und erstaunlich ist diese ganze Art der Beweisführung. Baeyer wählt, wie man aus einem Kartenspiele einige Karten zieht, die Einem gefallen, so aus einem Vorrath von Formeln solche aus, von denen er meint, dass sie brauchbar sind, und von denen er im Voraus überzeugt ist, dass eine derselben die richtige sei, breitet sie auf dem Tische vor sich aus, und hält darüber Revue.

Diejenigen, welche wirkliche oder eingebildete Mängel haben, werden unter den Tisch geworfen, die eine, welche übrig bleibt, muss die richtige sein, und wird dann als solche proclamirt.

Von der Formel des Isatins, welche nach Beseitigung der Concurrenzformeln übrig geblieben ist, sagt Baeyer weiter, dass sie das Isatin nicht als ein inneres Amid der Phenylglyoxylsäure erscheinen lasse[1]), „sondern als eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom des Carboxyls — welches Sauerstoffatom des Carboxyls? dasselbe enthält doch zwei Sauerstoffatome! — durch die ihrer Natur nach eher negative, als positive Gruppe $=N-C_6H_4$ ... ersetzt ist.“

Haben Sie, Herr Baeyer, wirklich keine Idee davon, was Sie Ihren Lesern hier zum Besten geben? Was wollen Sie damit sagen: die Gruppe $=N-C_6H_4$ sei ihrer Natur nach eher negativ als positiv? Woher wissen Sie,

[1]) Was denkt sich Baeyer unter: „Inneres Amid der Phenylglyoxylsäure? Kaum ist ein „inneres Anhydrid“ erfunden, so steht ihm auch schon ein „inneres Amid“ zur Seite.

woraus schliessen Sie das? Sind diese Worte bestimmt, den Chemikern, welche Sie gelehrt haben, blind Ihre Aussprüche für Orakel zu halten, zu imponiren, Sand in die Augen zu streuen, sich bei denselben den Anschein tiefen Wissens zu geben? — Aber das ist noch nicht das Schlimmste, was jener Satz enthält; der Widersinn geht noch viel weiter.

Wenn man liest, das Isatin ist eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom (d. h. eins der beiden Sauerstoffatome, H. K.) des Carboxyls durch die Gruppe $=N-C_6H_4$ ersetzt ist, so klingt das ganz schön, nämlich wenn man die Worte in das eine Ohr hinein- und aus dem anderen hinaus gehen lässt, nicht aber dem, welcher den Sinn der Worte zu enträthseln sich bemüht.

Dieser Aufgabe habe ich mich unterzogen, und will nun das Ergebniss meiner Analyse des Baeyer'schen Dictums mittheilen. Ich setze voraus, dass dem Leser bekannt sei, dass Phenylglyoxylsäure und Benzoylcarbonsäure ein und dasselbe ist. — Die Strukturchemiker haben *die* chemische Formel adoptirt, welche ich vor Jahren als symbolischen Ausdruck für die Vorstellung eingeführt habe, dass die Benzoylcarbonsäure (Phenylglyoxylsäure) das Derivat der Ameisensäure sei, deren Formylwasserstoffatom durch Benzoyl ersetzt ist, oder, was dasselbe bedeutet, das Derivat der Glyoxylsäure, d. h. Formylcarbonsäure, dessen Formylwasserstoffatom durch Phenyl substituirt ist.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Benzoylcarbonsäure}\\ \text{Phenylglyoxylsäure}\end{array}\right\} = C_6H_5CO.COOH.$$

Baeyer verkündet nun das Unfassliche:

Isatin ist Phenylglyoxylsäure, welche eins ihrer Sauerstoffatome des Carboxyls durch die Gruppe $=N-C_6H_4$ ersetzt enthält.[1])

---

[1]) Baeyer fühlt hier ganz richtig durch, dass das Radical, oder, wie er es nennt, „Gruppe", welches ein Atom Sauerstoff ersetzen soll, zweiwerthig sein muss, und decretirt deshalb kurzer Hand (nicht mit Worten, sondern mit dem Zeichen $=N-C_6H_4$), dass eben diese Gruppe zweiwerthig sei, unbekümmert darum, dass durch Vereinigung des dreiwerthigen Stickstoffs mit zweiwerthigem Phenylen ein einwerthiges Radical resultirt.

Nehmen wir an, es ist der Sauerstoff des Carbonyls im Carboxyl, welcher durch jene Gruppe ersetzt wird, und suchen wir alsdann für diese Vorstellung einen passenden symbolischen Ausdruck, so dürfte folgende Formel die sein, welche Baeyer's Worte am getreuesten wiedergiebt:

$$\text{Isatin} = C_6H_5CO\,C(NC_6H_4)OH.$$

Das Molekül von diesem merkwürdigen Isatin hat die empirische Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}NO_2$!, enthält demnach sechs Atome Kohlenstoff und fünf Atome Wasserstoff mehr, als die Verbindung, welche man bislang für Isatin hielt!

Baeyer hat hier dasselbe Missgeschick, wie früher Kekulé. Beide können bekanntlich nur in Formeln denken. Die Formeln sind ihnen das Wichtigste in der Chemie; wenn sie einmal ihren Formelkram bei Seite lassen, und versuchen, das, was sie sagen wollen, in Worte zu kleiden, so gerathen sie auf's Glatteis.

Das geschah Kekulé, als er unternahm, seine unklaren Vorstellungen von den Ursachen der Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure, mit absichtlicher Beiseitelassung aller Formeln, mit Worten auszusprechen (vergl. „Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie“, dies. Journ. [2] 23, 505 ff.). Was Kekulé damals (1862, Ann. der Chemie, Supplementbd. II, S. 111 ff.) an theoretischen Betrachtungen zu Tage förderte, war reiner Unsinn.

Eine gleiche Missgeburt hat jetzt Baeyer in die Welt gesetzt mit seiner, in die eben gehörten Worte gekleideten Definition von Isatin, deren Widersinn durch die unmittelbar darauf folgenden Worte noch überboten wird.

Dem Satze: „Diese Formel“ — nämlich die S. 70 sub 1 abgedruckte — „lässt das Isatin nicht als ein inneres Amid der Phenylglyoxylsäure erscheinen, sondern als eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom des Carboxyls durch die ihrer Natur nach eher negative als positive Gruppe $=N-C_6H_4$ ersetzt ist“, folgen die Worte: „was mit dem Verhalten dieser Substanz völlig übereinstimmt.“

Das kann doch nichts anderes heissen, als: Die Mole-

cularformel: $C_{14}H_{10}NO_2$, welche Baeyer dem Isatin statt der bisherigen: $C_8H_5NO_2$ zuerkannt hat, stimmt mit dem Verhalten des Isatins völlig überein!!!

Ja noch mehr! Eben dadurch, versichert Baeyer im unmittelbar folgenden Satze, erkläre sich der früher so schwer verständliche Umstand, dass das Isatinchlorid roth gefärbt und äusserst reactionsfähig ist!

Bitte, Herr Baeyer, wie ist der logische Gedankengang in diesen Worten: Es sei früher, sagen Sie, schwer verständlich gewesen, dass Isatinchlorid roth gefärbt ist, nach Ihrer neuen Definition von Isatin sei das verständlich? — Vermögen Sie uns zu sagen, weshalb ist Jodblei gelb, Chlorblei weiss, weshalb Ferrocyaneisen blau? Vermögen Sie das aus der Strukturchemie zu deduciren?

Oder vermeinen Sie, die Antwort gegeben zu haben, dadurch, dass Sie unmittelbar darauf sagen: „Vergleicht man dasselbe (nämlich das Isatinchlorid)[1]) mit dem Isatin und dem Aether desselben:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COCCl\\ \| \\ N\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COC(OH)\\ \| \\ N\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COC(OC_2H_5)\\ \| \\ N\end{matrix}\right.$$

so zeigt sich, dass bei Anwendung der neuen Isatinformel[2]) die den eigenthümlichen Charakter des Isatins bedingende Gruppirung in den drei Verbindungen die gleiche ist."

Baeyer redet hier von Anwendung seiner neuen Isatinformel, lässt uns aber im Unklaren darüber, wozu er sie angewendet wissen will. Ueberhaupt ist mir unerfindlich, welchen anderen Zweck unsere Formeln haben, als den, dass sie unseren chemischen Gedanken einen kurzen, nach Uebereinkunft leicht verständlichen, symbolischen Ausdruck geben.

Erlauben Sie mir, Herr Baeyer, noch die Frage, was

---

[1]) Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle darauf aufmerksam zu machen, und besonders hervorzuheben, dass wir vom Isatinchlorid zur Zeit noch herzlich wenig wissen. Nicht einmal seine empirische Zusammensetzung hat Baeyer mit genügender Sicherheit festgestellt.

[2]) Welche ist gemeint? Das S. 70 gedruckte Bild No. 1 oder die allerneueste, mit Worten umschriebene: $C_{14}H_{10}NO_2$?

wollen Sie mit den Worten sagen: „Die den eigenthümlichen Charakter des Isatins bedingende Gruppirung“? — Gruppirung wovon? von elementaren Atomen oder von dem, was Sie Gruppen nennen, von den näheren Bestandtheilen des Isatins?

Von Gruppirung der Atome oder der näheren Bestandtheile im chemischen Molekül einer Verbindung, vermeinen allerdings die Herren Strukturchemiker, welche die Atome, resp. Gruppen an einander sitzen, stehen, hängen, kleben etc. sehen, etwas, sogar viel zu wissen; wir anderen prosaischen Menschenkinder wissen davon Nichts, und deshalb ist es uns unfasslich, wie die Gruppirung der Bestandtheile des Isatins seine rothe Farbe und seine Reactionsfähigkeit bedingen soll.

Möchten Sie noch auf folgende Frage eine deutliche Antwort geben: Ist die Gruppirung (nämlich das, was Sie unter Gruppirung verstehen) der Bestandtheile des Triäthylsulfinjodids und des Triäthylsulfinoxydhydrats:

$(C_2H_5)_3SJ$ Triäthylsulfinjodid
$(C_2H_5)_3SOH$ Triäthylsulfinoxydhydrat

die gleiche oder nicht?

Ich meine, Sie werden consequenter Weise antworten müssen, die Gruppirung ist die gleiche. Da nun, wie Sie sagen — vorausgesetzt, dass ich den dunklen Sinn Ihrer Worte recht verstehe — gleiche Gruppirung der Bestandtheile verschiedener, aber zusammengehöriger Verbindungen den eigenthümlichen Charakter derselben bedingen, so sollte man, wenn das richtig wäre, aus der Wahrnehmung, dass Triäthylsulfinjodid und die Triäthylsulfinverbindung, welche an Stelle von Jod Hydroxyl enthält, also zum Triäthylsulfinjodid in ähnlicher Relation steht, wie Ihr Isatin zum Isatinchlorid, folgern, dass der eigenthümliche Charakter des Triäthylsulfinjodids der gleiche ist, wie der des Triäthylsulfinoxydhydrats.

Nun ist aber ersteres ein neutrales, indifferentes Salz, letzteres eine kräftige Base. Der chemische Charakter beider kann nicht verschiedener gedacht werden!

Ich war bislang der Meinung, die alte Lehre von Dumas, dass der Charakter einer Verbindung nicht von der

Natur der chemischen Bestandtheile, sondern lediglich von deren Gruppirung (Dumas sagte: von dem Platze, den sie in den Verbindungen einnehmen) bedingt werde, sei längst abgethan; nun, nach 40 Jahren, tischt uns Baeyer diese schon zu Koprolith gewordene Speise, gewürzt mit einigen neuen Sprachbrocken, zum zweiten Male auf!

Baeyer fährt S. 2101 fort:

„Die nahe Beziehung des Isatinäthers zu dem Isatinchlorid äussert sich ferner in dem Verhalten desselben gegen Reductionsmittel, da es unter denselben Bedingungen in Indigo übergeführt werden kann (wie der Isatinäther? H. K.). Löst man einen Aether des Isatins, oder des ein- oder zweifach gebromten in Alkohol auf, so bildet sich auf Zusatz von etwas alkoholischem Schwefelammon bei Luftzutritt sofort Indigo, resp. ein Bromindigo. Da Isatin sich nicht so verhält, so beruht die Indigobildung offenbar auf einer „Festlegung der Hydroxylgruppe“[1]), entweder durch Ersatz mittelst Chlor oder durch Aetherificirung etc. ...“

Festlegung der Hydroxylgruppe!

Welch' köstliches, imponirendes, neues Wort!

Baeyer's Recept zum **Festlegen** des Hydroxyls ist, wie es scheint, dieses: man entfernt das Hydroxyl aus der Verbindung durch Substitution mittelst Chlor oder durch Aetherificirung![2])

Die Babylonische Sprachverwirrung, welche mehr und mehr in der Chemie einreisst, macht ein strukturchemisches Wörterbuch nöthig. Vielleicht vereinigen sich Wislicenus, der auch Grosses in dieser Richtung geleistet hat, und Baeyer zur Herausgabe eines solchen.

Nachdem Baeyer die Wissenschaft mit der Lehre der Festlegung der Bestandtheile chemischer Verbindungen be-

---

[1]) Diese Worte sind im Original nicht gesperrt gedruckt.

[2]) Was würden die Chemiker sagen, wenn ich mir erlauben wollte, zu schreiben: Die Natriumchloridbildung aus Natriumhydroxyd beruht auf einer Festlegung des Hydroxyls durch Ersatz mittelst Chlor? — Man würde mich, glaube ich, um die Erlaubniss bitten, mir den Puls fühlen zu dürfen!

reichert, in Wirklichkeit die Begriffsverwirrung vermehrt hat, ergeht er sich S. 2101 in Betrachtungen über zwei isomere Acetylisatine, und in unverständlichen Erklärungen der so einfachen, bei der Umwandlung von Isatin in Isatinsäure sich abspielenden Processe.

Das Ganze ist so confus und aus der Luft gegriffen, dass ich mich begnüge, vorerst darauf hinzuweisen mit dem Bemerken, dass man daraus lernen kann, wie der Chemiker nicht argumentiren soll, und wie sehr Prof. Baeyer die deutsche Sprache misshandelt, indem er u. A. sagt:

„der Uebergang des Isatins in Isatinsäure kann in „zwei Phasen zerlegt werden.“ [1])

Der an Leichtfertigkeit und Unverstand alles bis jetzt Dagewesene überbietende Schluss der Abhandlung von Baeyer und Oekonomides lautet so:

„*Der Unterschied zwischen dieser Art der Wasserabspal-„tung* [2]) *und der bei der gewöhnlichen Amidbildung stattfin-„denden* [3]), *macht es wünschenswerth, eine Bezeichnung dafür* [4])

---

[1]) Baeyer hat offenbar sagen wollen: „Man kann sich denken, dass der Uebergang des Isatins in Isatinsäure zwei Phasen durchläuft, oder in zwei Phasen verläuft.

[2]) Welche Abspaltung von Wasser (oder, wie Baeyer sagt, Wasserabspaltung) versteht Baeyer unter „diese Art der Wasserabspaltung“.

[3]) Welche Art der Abspaltung des Wassers (woraus?) ist es wohl, von welcher Baeyer sagt, dass sie bei der gewöhnlichen Amidbildung stattfinde, und was versteht Baeyer unter „gewöhnliche Amidbildung“? — Gehören die Entstehung des Oxamids aus Oxaläther und Ammoniak, und die des Benzamids aus Chlorbenzoyl und Ammoniak zu den Fällen der gewöhnlichen Amidbildung? Baeyer muss, wenn anders die Worte: „gewöhnliche Amidbildung“ bedeuten: die Erzeugung der Amide nach den üblichen Darstellungsmethoden, die Frage verneinen, weil bei jenen zwei Darstellungsmethoden keine Abspaltung von Wasser stattfindet, und doch sind gerade diese zwei Methoden für Gewinnung der Amide die gebräuchlichsten, besten, die gewöhnlichen. — Jene Worte beweisen auf's Neue, wie wenig es Baeyer darauf ankommt, das, was ihm aus der Feder fliesst, vorher zu überlegen.

[4]) „Wofür“? Für den Unterschied? für „diese Art der Wasserabspaltung?“ oder für „die gewöhnliche Amidbildung?“

„einzuführen. Wir schlagen vor, das Acetylisatin als ein „acetylirtes „Lactam“ der Isatinsäure und das Isatin als „ein „Lactim“ dieser Säure zu bezeichnen. Es soll damit „ausgedrückt werden, dass diese Körper einerseits zur Classe „der lactonartigen Verbindungen gehören, und andererseits „dass die Wasserabspaltung zwischen der Amid- und der „Carboxylgruppe bei den Lactamen in dem Sinne der ge- „wöhnlichen Amid-, bei den Lactimen hingegen im Sinne „der Imidbildung vor sich geht.“

Baeyer hält es, wie er sagt, für wünschenswerth, eine Bezeichnung dafür (wofür denn? H. K.) einzuführen, und empfiehlt für das, was ihm selbst unklar ist, die Bezeichnungen „Lactam“ und „Lactim“, getreu dem schon mehrfach citirten Goethe'schen Worte: Wo Begriffe fehlen, da stellt ein Wort sich ein.

Herr Baeyer, sagen Sie uns mit wenigen, aber verständlichen Worten, was wollen Sie unter „Lactam“ und was unter „Lactim“ verstanden wissen?

Sie werden mir antworten, das sei von Ihnen ja schon gesagt, sei mit den Worten des letzten Satzes ausgesprochen, der da beginnt: „Es soll damit ausgedrückt werden etc.“

Nein, Herr Baeyer, damit kommen Sie nicht durch. Diese Ihre Erklärung, welche noch viel unverständlicher ist, als die Worte: „Lactam und Lactim“, wird nicht acceptirt. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit dem bekannten Zwiegespräch: „Kennen Sie den Herrn Purzpichler?“ „Nein!“ — „Dann kennen Sie aber doch gewiss den Herrn Gertschabek?“ — „Schaun's, da kenne ich doch noch eher den Herrn Purzpichler.“ — Gerade so verhält es sich mit Ihrem Lactam und Lactim, und mit dem noch unverständlicheren Versuch, diese Worte zu deuten.

Ich schliesse meinen Gang durch die Abhandlung von Baeyer und Oeconomides, mit einem Citat aus Faust, welches meiner Besprechung eigentlich hätte vorangestellt werden sollen, mit den folgenden, nur wenig modificirten Worten des Mephisto, zur Warnung für diejenigen bestimmt, welche Gefahr laufen, durch die Phrasen der modernen

Lehren der Chemie das Verständniss für die exacte Chemie zu verlieren:

> *„Nachher vor allen anderen Sachen*
> *„Müsst Ihr Euch an die „Structurchemie" machen,*
> *„Da seht, dass Ihr tiefsinnig fasst,*
> *„Was in des Menschen Hirn nicht passt;*
> *„Für was drein geht und nicht drein geht,*
> *„Ein prächtig Wort* (Lactam, Lactim!) *zu Diensten steht."*

Leipzig, 1. Juli 1883.

Chemische Constitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure;

von

Demselben.

Die verworrenen Vorstellungen, welche Baeyer in seiner mit Oeconomides veröffentlichten Abhandlung über „Isatin" (vergl. vorstehenden kritischen Gang) ausgesprochen hat, veranlassen mich zur Darlegung meiner Ansichten über die chemische Constitution des vor fünf Jahren von Suida[1]) beschriebenen Acetylisatins nebst der Acetylisatinsäure. Die Beziehungen dieser Verbindungen zu einander scheinen mir so merkwürdig einfach, dass ich nicht begreife, wie Baeyer das hat übersehen können; und es wäre ihm das vielleicht auch nicht entgangen, wenn sein Blick durch seine structurchemischen Bilder nicht getrübt, sein Urtheil durch Vorurtheil nicht gefangen genommen worden wäre.

Baeyer hat uns gelehrt, dass aus Isatinsilber und Jodmethyl das unbeständige Methylisatin entsteht, welches sich leicht in sogenanntes Methylisatoid umwandelt und durch Behandeln mit Kalilauge nicht Methylisatinsäure, sondern Me-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 584.

thylalkohol und isatinsaures Kali giebt. Suida hatte zuvor gefunden, dass Isatin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylisatin liefert, welches beständiger ist, als jenes, so dass es mit verdünnter Natronlauge unter Aufnahme der Elemente des Wassers acetylisatinsaures Natron erzeugt, aus dessen Lösung verdünnte Schwefelsäure Acetylisatinsäure krystallinisch niederschlägt. Er hat ferner gefunden, dass letztere durch Kochen mit Salzsäure sich in Essigsäure und Isatin spaltet, und dass kochende Natronlauge mit jenem Acetylisatin direct isatinsaures Natron erzeugt.

Der Verlauf dieser Reactionen ist leicht verständlich, es bedarf dazu ganz und gar nicht der unmotivirten Annahme Baeyer's, dass der Uebergang des Isatins in Isatinsäure in zwei Phasen verlaufe, oder, wie Baeyer sich ausdrückt, in zwei Phasen zu zerlegen sei.

Der Uebergang der Amidobenzoylcarbonsäure (Isatinsäure) in Isatin (Stickstoffbenzoyl-Formyl, vergl. dies. Journ. 27, 490 ff.) geschieht durch Abgabe der Elemente von einem Mol. Wasser; die zwei Atome Wasserstoff desselben werden von dem Amid abgegeben, das Sauerstoffatom dem Hydroxyl entnommen. Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}CO.COOH - H_2O = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH.$$

Umgekehrt geschieht die Umwandlung des Isatins in isatinsaures Natron durch Aufnahme der Elemente von Natronhydrat durch einen einfachen Act der Substitution. Der Wasserstoff des Formyls wird durch ONa ersetzt und vereinigt sich zugleich mit dem Wasserstoff des Natronhydrats und dem Stickstoff des Stickstoffbenzoyls zu Amid:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH + NaOH = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}CO.COONa.$$

Das Acetylisatin, aus Isatin und Essigsäureanhydrid hervorgegangen, enthält, an Stelle des Formylwasserstoffs im Isatin, Acetyl, was die rationelle Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CO(C_2H_3O)$ ausdrückt.

Wenn kalte Natronlauge daraus acetylisatinsaures Natron

erzeugt, so vollzieht sich der gleiche Substitutionsprocess, wie bei der Umwandlung des Isatins in isatinsaures Natron. An Stelle des Acetyls im Acetylisatin tritt ONa und das Wasserstoffatom des Natronhydrats nebst dem verdrängten Acetyl vereinigen sich mit dem Stickstoff zu acetylirtem Amid, wie folgende Gleichung ausspricht:

$$C_6\begin{Bmatrix}H_4\\N\end{Bmatrix}CO.CO(C_2H_3O)+NaOH=C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{Bmatrix}CO.COONa$$

Ich meine, Nichts ist einfacher, als diese Interpretationen, man muss sich nur mit der Annahme befreunden, dass das Stickstoffatom im Isatin, als einwerthiges Element, an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Phenyl fungirt.

Die Zersetzung, welche das acetylisatinsaure Natron durch heisse Natronlauge erfährt, in essigsaures und isatinsaures Natron, wird durch folgende Gleichung leicht erklärt:

$$C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{Bmatrix}CO.COONa+NaOH=C_2H_3OONa$$
$$+C_6\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}CO.COONa.$$

Dass das Methylisatin gegen kalte Natronlauge sich etwas anders verhält, nicht methylisatinsaures Natron liefert, erklärt sich aus der geringen Beständigkeit desselben. Verwandelt es sich doch schon für sich in die von Baeyer Methylisatoid genannte Verbindung.[1])

Ob aus acetylisatinsaurem Natron durch geeignete Behandlung mit einer Säure Acetylisatin regenerirt wird:

$$C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{Bmatrix}CO.COONa+HCl=NaCl+H_2O$$
$$+C_6\begin{Bmatrix}H_4\\N\end{Bmatrix}CO.CO(C_2H_3O),$$

oder ob letzteres dabei gleich weiter zerfällt in Isatin und

[1]) Möglich, dass ein methylisatinsaures Natron entsteht durch Digeriren von Isatinnatron mit absolutem Methylalkohol:

$$C_6\begin{Bmatrix}H_4\\N\end{Bmatrix}CO.CONa+CH_3OH=C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NH,CH_3\end{Bmatrix}CO.COONa.$$

Essigsäure, bleibt durch Versuche zu entscheiden. Ich hab eine Angabe darüber nicht gefunden.

Vorstehende Interpretationen machen nicht allein di Annahme von Baeyer hinfällig, dass das Aethyl im Aethyl isatin eine andere Stellung einnimmt, als das Acetyl in Acetylisatin, d. h. dass Aethyl und Acetyl verschieden Wasserstoffatome des Isatins substituiren, sondern auch di aus der Luft gegriffene, durch Nichts motivirte Behauptung dass zwei isomere Isatine vorhanden sein müssten. Noch mehr: das ganze Capitel, „Theoretisches" überschrieben (s. oben S. 65 ff.), durch welches Baeyer sein Ansehen als Chemiker schwer geschädigt hat, ist gegenstandslos.

Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren;

von

F. Salomon.

Einleitung.

Musculus[1]) stellte auf Grund einiger weniger Versuche die Behauptung auf, dass sowohl durch Einwirkung der Diastase, als der Schwefelsäure, die Stärke in zwei Moleküle Dextrin und ein Molekül Zucker gespalten werde, und dass die Säure später auf das zuerst gebildete Dextrin, aber sehr langsam, einwirke. Den ersten sehr energischen Widerspruch erfuhr diese Ansicht von Payen[2]), welcher dagegen die Meinung vertrat, weder durch Einwirkung der Säure, noch der Diastase sei eine Spaltung im Sinne von Musculus zu bemerken, vielmehr finde eine gradweise Umwandlung statt. Bei der Diastase verhindere der gebildete Zucker die weitere Umwandlung des Dextrins; sobald derselbe fortgenommen sei, beginne die Wirkung der Diastase von Neuem.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 60, 203.

[2]) Compt. rend. 53, 1217.

Später[1]) vertheidigte Musculus seine Ansicht, während Payen[2]) im Jahre 1865 und 1866 dieselbe mit neuen Hilfsmitteln bestreitet.

Im Jahre 1867 schliesst sich Philipp[3]) und 1870 Schwarzer[4]) der Ansicht von Payen an, während O'Sullivan in seinen 1872—76 erschienenen Abhandlungen[5]), sowie auch Brown und Heron[6]), der erstere für die Einwirkung der Schwefelsäure und der Diastase, die letzteren nur für die Einwirkung der Diastase einen gleichen oder ähnlichen Verlauf, wie s. Z. Musculus, befürworten.

Man wird schon aus diesen wenigen Angaben, welche die, über diesen streitigen Punkt veröffentlichten Arbeiten bei weitem nicht erschöpfen, ersehen, dass die Lösung der vorliegenden Frage mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft sein muss, da sich so widersprechende Ansichten lange Zeit neben einander halten konnten.

Von dem Wunsche beseelt, diese Reactionen in ihrem wahren Verlaufe kennen zu lernen, bin ich vor etwa fünf Jahren an die Arbeit gegangen. Die Versuche, welche ich im Laufe dieser Zeit anstellte, sind von wechselndem Erfolg begleitet gewesen und sehr oft derartig allen meinen Erwartungen widersprechend ausgefallen, dass ich manchmal versucht war, die ganze Arbeit aufzugeben und meine Kraft anderen Problemen zuzuwenden, die einen besseren Erfolg zu sichern schienen. Namentlich gerieth ich, wie wohl leicht erklärlich, in eine solche Stimmung, als durch die Veröffentlichung von Soxhlet[7]) die Ungenauigkeit der Fehling'schen Zuckerprüfung klargelegt war, wodurch ganze Reihen von Versuchen, welche ich schon ausgeführt hatte, fast werthlos wurden.

---

[1]) Das. 54, 194.
[2]) Ann. chim. phys. [4] 4, 286; 7, 382.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 10, 400.
[4]) Dies. Journ. [2] 1, 212.
[5]) Journ. chem. soc. [2] 10, 579; [3] 2, 125; [3] 1, 487.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 199, 165.
[7]) Dies. Journ. [2] 21, 227 ff.

Nach langem Ueberlegen kam ich damals zu dem Vorsatz, den Hauptzweck, die Entscheidung der oben erwähnten Reaction der Diastase und der verdünnten Säuren auf die Stärke, vorläufig ganz ausser Acht zu lassen und zunächst mein Augenmerk allein auf die genaue Feststellung der hervorragenden analytischen Merkmale aller eventuell bei diesem Vorgange in Betracht kommenden Körper zu richten.

Diesem Vorsatze getreu habe ich nach einander, soweit es für meine Zwecke nöthig schien, zunächst die Anfangs- und Endprodukte des Processes, also Stärke und Dextrose, später die Zwischenprodukte, als: lösliche Stärke, Dextrin und Maltose, genau untersucht und erst dann, wie im Gange der Arbeit leicht zu verfolgen ist, den wahren Verlauf der Einwirkung verdünnter Säuren mit der grösstmöglichen Sicherheit festgestellt.

Die erste Grundlage, nämlich die sorgfältige Ermittelung der Elementarzusammensetzung der Stärke und der Menge des bei ihrer vollständigen Umwandlung mit Säuren resultirenden Zuckers veröffentlichte ich schon etwas früher[1]), ebenso habe ich schon vor einiger Zeit im Repert. f. analyt. Chemie über die analytischen Elemente der Stärke und der Dextrose berichtet[2]). Da aber dieses letzte Blatt einen beschränkten Leserkreis besitzt, so mögen die dort veröffentlichten Daten schon der Vollständigkeit halber im Folgenden nochmals Platz finden.

I. Theil. Feststellung der analytisch wichtigen Merkmale der in Frage kommenden Körper.

Die Stärke.

Da in der quantitativen Bestimmung der Stärke seit meiner Veröffentlichung im Repertorium für analytische Chemie keine wesentliche Verbesserung eingetreten ist, so lasse ich hier die erwähnte Abhandlung fast wörtlich folgen:

Betrachtet man die in den Lehrbüchern angegebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Stärke, so findet

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 348, sowie das. [2] 26, 324.

[2]) Repert. f. analyt. Chem. 1881, S. 274 u. S. 309.

man, dass dieselben meistentheils auf eine Umwandlung der Stärke in Dextrose (Glucose, Stärkezucker) mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure gegründet sind. Nun hat aber Allihn in einer sehr sorgfältigen und schönen Untersuchung über den Verzuckerungsprocess[1]) bewiesen, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke unter den Bedingungen, wie sie in der Regel bei den Analysen der Stärke gehandhabt werden, niemals eine vollständige Verzuckerung erfolgt, sondern dass im günstigsten Falle 95 pCt. der Stärke verwandelt werden.

Die von mir in gleicher Richtung angestellten Versuche haben genau dasselbe Resultat ergeben und werden später folgen; jedenfalls steht soviel absolut fest, dass die Verzuckerung der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure für analytische Zwecke vollständig unbrauchbar ist. Dagegen giebt es eine andere Methode der Verzuckerung, welche es ermöglicht, sämmtliche Stärke in Dextrose zu verwandeln und die theoretisch berechnete Menge davon zu erhalten.

Diese Methode rührt von Sachsse her und ist im Chem. Centralbl. 1877, S. 732 näher beschrieben worden. Danach bedient man sich zur Hydratisirung der Stärke der Salzsäure, und zwar nach folgender Vorschrift: 2,5 — 3 Grm. bei 100°—110° getrockneter Stärke[2]) werden in einem Kolben mit 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. einer Salzsäure von 1,125 spec. Gew. drei Stunden lang am Rückflusskühler (ein etwa 1—1½ Meter langes Glasrohr genügt) im siedenden Wasser erhitzt. Nach Beendigung der Reaction erhält man eine farblose Flüssigkeit, in welcher nur wenige Flocken eines weissen, der Hauptsache nach aus Zellenmembran gebildeten Rückstandes enthalten sind.

Soll dieser unlösliche Rückstand bestimmt werden, so sammelt man ihn auf einem Soxhlet'schen Asbestfilter, wäscht ihn dann sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt ihn. Die vereinigten Filtrate werden vorsichtig mit Kalilauge

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 50.

[2]) Diese Temperatur genügt nicht zur völligen Trocknung, wie weiter unten bewiesen ist.

neutralisirt, auf ein bestimmtes Volum gebracht und die vorhandene Zuckermenge titrirt. — Soweit die Vorschrift von Sachsse die Verzuckerung selbst behandelt, ist sie vollständig zuverlässig; ob dasselbe der Fall ist mit den von demselben Chemiker zur Bestimmung des Zuckers angewandten Titrationsmethoden, muss ich dahingestellt sein lassen. Sicher ist nach meinen Untersuchungen nur soviel, dass die von Sachsse auf Grund der a. a. O. mitgetheilten Versuche aufgestellte Behauptung, die Formel der Stärke sei nicht $C_6H_{10}O_5$, sondern, wie schon Nägeli angenommen hat, $C_{36}H_{62}O_{31}$, mit den von mir bei der Verzuckerung gefundenen Thatsachen nicht übereinstimmt; denn erstens habe ich stets bei allen Verzuckerungen, auch wenn sie mit Schwefelsäure ausgeführt waren, die theoretisch berechnete spec. Drehung der Lösungen und den berechneten Zuckergehalt (aus dem spec. Gew.) endgültig beobachtet, zweitens aber habe ich auch durch die Behandlung mit Salzsäure nach der angegebenen Vorschrift Sachsse's und nachherige Bestimmung des Zuckers mit Hülfe von Allihn's gravimetrischer Methode stets sehr annähernd diejenige Dextrosemenge erhalten, welche nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Stärke}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose}}$$

hätte entstehen müssen, nämlich für je 100 Thle. Stärke 111,1 Thle. Dextrose.

Die Abweichungen in den von Sachsse erhaltenen Resultaten sind wahrscheinlich sowohl auf dessen Zuckerbestimmungen, als auch auf das ungenügende Trocknen seiner Proben zurückzuführen. Der erste Punkt, nämlich die Ausführung der Zuckerbestimmungen, ist in der letzten Zeit durch die umfassenden Untersuchungen Soxhlet's[1]) klargelegt und später durch Allihn's Arbeit vervollständigt; der zweite Punkt über die richtige Temperatur für das Trocknen der Stärke soll in den folgenden Zeilen näher besprochen werden.

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 230 ff.

Für eine genaue Analyse der Stärke sind folgende Bestimmungen wesentlich:

1. Die Bestimmung der Trockensubstanz, resp. des Wassergehaltes.

2. Die Ermittelung der nicht verbrennlichen Bestandtheile (Asche).

3. Die quantitative Bestimmung der in verdünnten Säuren unlöslichen Substanzen (Cellulose N-haltige Körper etc.).

4. Die Verwandlung in Zucker durch verdünnte Salzsäure und die quantitative Bestimmung desselben.

1. Die Ermittelung des hygroskopischen Wassers in der Stärke.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in der Stärke ist nicht so einfach, als sie auf den ersten Blick erscheinen könnte. Schon Nägeli hat in seinen Beiträgen zur Kenntniss der Stärkegruppe über diesen Punkt Klage geführt, während Sachsse (a. a. O. S. 733) sich einfach mit diesem Punkte abfindet, indem er bei 100⁰—110⁰ trocknet und den Wasserverlust unter diesen Umständen bei verschiedenen Proben derselben Stärke gleich hoch findet.

Allihn, welcher a. a. O. S. 81 denselben Gegenstand berührt, findet ein derartiges Trocknen bei 100⁰—110⁰ nicht ausreichend, und erhitzt deshalb unter Anwendung eines Wasserstoffstromes auf 115⁰—120⁰ im Luftbad, oder bis 114⁰ im Chlorammoniumbad bis zu constantem Gewichte. Der Wasserstoff wurde vor der Wägung durch trockne Luft verjagt, und so ergaben die erhaltenen Zahlen etwa um 1 pCt. niederere Werthe für die Trockensubstanz, als beim Trocknen zwischen 100⁰—110⁰. Aehnliches fand Maschke[1]), als er Stärke zwei Tage bei 100⁰ bis zu constantem Gewichte trocknete und dann noch eine Stunde bei 150⁰ erhitzte; es erfolgte dann noch ein Gewichtsverlust von ca. 1 pCt. Dieser letzte Versuch ist wohl wenig beweisend, immerhin deuten die sämmtlichen Angaben darauf hin, dass eine genaue Feststellung des für die Stärke nöthigen Trocken-

[1]) Dies. Journ. 61, 1.

punktes ausserordentlich geboten war, und sind im Folgenden die zu diesem Zwecke angestellten Versuche niedergelegt.

A. Kartoffelstärke.

Zu diesen Versuchen wurde eine später vollständig analysirte und sehr reine, käufliche Kartoffelstärke verwendet, dieselbe wurde, wie auch alle folgenden Proben (Reis- und Weizenstärke), bei den angegebenen Temperaturen im Luftbade erwärmt. Das Luftbad enthielt doppelte Wandungen, deren Zwischenraum mit Oel gefüllt war. Die Temperatur wurde mit Hülfe eines Thermoregulators möglichst constant gehalten. Die Proben blieben bei der angegebenen Temperatur stets 12—16 Stunden und erkalteten in mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Exsiccatoren.[1])

Probe No. I. 8,023 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 6,218 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 6,189 „ „
„ 120° = 6,1805 „ „
„ 130° = 6,158 „ „

Probe No. II. 10,633 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 8,228 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 8,200 „ „
„ 120° = 8,188 „ „
„ 130° = 8,160 „ „

Probe No. III. 9,264 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 7,171 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 7,138 „ „
„ 120° = 7,138 „ „
„ 130° = 7,117 „ „

Probe No. IV. 7,678 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 5,933 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 5,922 „ „
„ 120° = 5,909 „ „
„ 130° = 5,898 „ „

---

[1]) Chlorcalcium genügt nicht, wenn es sich um die vollständige Austrocknung von Stärke handelt. Bei allen Stärkeproben, welche über Chlorcalcium getrocknet waren, zeigte sich ein sehr schwankender Wassergehalt, ja oft hatten schon völlig trockne Proben beim Stehen über $CaCl_2$ wieder Wasser aufgenommen.

B. Reisstärke.

Die angewandte Reisstärke war aus der käuflichen sogenannten Strahlenstärke durch Auswaschen mit verdünnter ca. 0,3proc. Salzsäure, dann mit Wasser, darauf mit verdünntem Ammoniak und nach Entfernung desselben wieder mit Wasser vollständig gereinigt worden, und hatte einen Aschengehalt von nur 0,04 pCt.

Probe No. I. 5,227 Grm. lufttrockne Reisstärke gaben:

bei 100°	= 4,332	Grm. Trockensubstanz
„ 110°	= 4,322	„ „
„ 120°	= 4,304	„ „
„ 130°	= 4,291	„ „

Probe No. II. 5,5485 Grm. lufttrockne Reisstärke gaben:

bei 100°	= 4,6035	Grm. Trockensubstanz
„ 110°	= 4,5915	„ „
„ 120°	= 4,5765	„ „
„ 130°	= 4,5535	„ „

Probe No. III. 4,2620 Grm. lufttrockne Reisstärke gaben:

bei 100°	= 3,5355	Grm. Trockensubstanz
„ 110°	= 3,5215	„ „
„ 120°	= 3,5085	„ „
„ 130°	= 3,4970	„ „

C. Weizenstärke.

Diese Weizenstärke wurde von Hrn. Schulze untersucht, dieselbe war gleich der Reisstärke einer vorhergehenden Reinigung durch verdünnte Salzsäure, Ammoniak etc. unterzogen worden.[1])

Da Hr. Schulze in einer besonderen Arbeit seine Resultate zu verwerthen gedenkt, so gebe ich die diesbezüglichen Versuche ohne die belegenden Zahlenwerthe in der nachfolgenden Zusammenstellung.

---

[1]) Die sämmtlichen untersuchten Stärkesorten sind mit Hülfe des Mikroskops auf ihre Reinheit von Stärke anderen Ursprungs geprüft.

Zusammenstellung des Verhaltens der drei Stärkearten bei Temperaturen von 100°—130°.

A. Kartoffelstärke.

Nummer der Probe.	Wasser-verlust bei 100°.	Differ. bei 100° bis 110°.	Wasser-verlust bei 110°.	Differ. bei 110° bis 120°.	Wasser-verlust bei 120°.	Differ. bei 120° bis 130°.	Wasser-verlust bei 130°.
I.	22,51	0,35	22,86	0,19	22,97	0,28	23,25
II.	22,62	0,27	22,89	0,06	22,95	0,31	23,26
III.	22,60	0,35	22,95	0,00 !	22,95	0,23	23,18
IV.	22,73	0,14	22,87	0,17	23,04	0,14	23,18
B. Reisstärke.							
I.	17,123	0,191	17,314	0,345	17,659	0,248	17,907
II.	17,032	0,216	17,248	0,330	17,518	0,415	17,933
III.	17,046	0,329	17,375	0,305	17,680	0,270	17,950
C. Weizenstärke.							
I.	19,608	0,126	19,734	0,328	20,062	0,369	20,428
II.	19,559	0,225	19,781	0,369	20,150	0,175	20,325
III.	19,635	0,263	19,898	0,298	20,196	0,245	20,441

Bei den sämmtlichen hier angeführten Trockenproben wurde der Gehalt an Wasser bei ein und derselben Temperatur constant, so dass es (wie ja auch meist bisher geschah) von dem Belieben des Analytikers abhing, bei welcher Temperatur über 100° er seine Bestimmungen vornehmen wollte, somit also bisher keine feste Grundlage für diese Bestimmungen vorhanden war.

Ich habe nun aber gefunden, dass, sobald die Temperatur über 120° steigt, selbst schon bei 125° eine deutliche Gelbfärbung bei allen Proben bemerkbar wird, mithin unzweifelhaft eine weitergehende Zersetzung eintritt, ausserdem aber ersieht man bei genauer Betrachtung der oben angeführten Tabelle, dass der Wasserverlust der einzelnen Proben bei 120° am constantesten erscheint, und zwar insofern, als dann die Wassergehalte der verschiedenen Proben derselben Stärkeart stets einander am nächsten sind.

Rechnet man dazu die gleichfalls durch sorgfältige Analysen constatirte Thatsache, dass bei einer Temperatur von 120° getrocknete Stärke stets nach der Verzuckerung die

höchsten Reductionswerthe, eine bei höherer Temperatur getrocknete Stärke, aber niedriger liegende Zahlen ergiebt, so ist durch alles dieses unzweifelhaft bewiesen, dass die vollständige Trocknung der Stärke nur bei 120° zu erreichen ist, und dass man sich hüten muss, höhere Temperaturen in Anwendung zu bringen.

Der Aufwand von Zeit und Mühe, welchen ich, unterstützt von Hrn. Schulze, gebraucht habe, um diese einfache Thatsache festzustellen, würde fast komisch erscheinen, wenn es sich nicht gerade um die Stärke gehandelt hätte, und wenn nicht zahlreiche, vor diesen Versuchen angestellten Arbeiten zum Theil gerade durch die Nichtbeachtung dieses Punktes beinahe werthlos geworden wären.

2. Veraschung.

Die Methode, welche zur Veraschung der Stärke in Anwendung kam, ist allgemein gebräuchlich. Die abgewogene, lufttrockne Stärke wurde in der Platinschale verkohlt und dann in der Muffel durch vorsichtiges Glühen die vollständige Veraschung herbeigeführt.

3. Bestimmung und Verhalten des in Säuren unlöslichen Rückstandes.

Bei der Verzuckerung der verschiedenen Stärkesorten mit Säuren bleibt stets ein in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Rückstand, den man gewöhnlich als Stärkecellulose in Rechnung bringt. Ich habe gefunden, dass diese Substanz zum grössten Theil in Alkohol und Aether löslich ist, und der lösliche Theil eine fettartige Beschaffenheit zeigt.

Um die Menge desselben zu bestimmen und bei der Analyse der Stärke in Rücksicht ziehen zu können, wird derselbe nach Allihn's Vorgang durch Filtration der invertirten Flüssigkeit über Asbest gesammelt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 100°—110° getrocknet, dann gewogen.

4. Die Verzuckerung und die zur quantitativen Bestimmung der Dextrose angewandte Reductionsmethode.

Schon in der Einleitung ist bemerkt, dass die von Sachsse angegebene Inversion der Stärke mittelst Salzsäure

bei genauer Einhaltung der aufgeführten Mengenverhältnisse zuverlässig ist.

Um aber den bei dieser Verwandlung gebildeten Traubenzucker zu bestimmen, habe ich diejenige Methode verwendet, welche bei Berücksichtigung aller von Soxhlet seiner Zeit angegebenen Vorsichtsmaassregeln und bei möglichster Zeitersparniss[1]) die besten Resultate ergiebt, nämlich das gravimetrische Verfahren von Allihn (a. a. O. S. 52). Hat man reine Zuckerlösungen, so sind die erhaltenen Reductionswerthe stets mit denjenigen identisch, welche von Allihn angegeben wurden. Sind dagegen die Lösungen durch andere Körper verunreinigt, so sind zuverlässige Resultate auch mit Hülfe dieser Methode nur dann zu erreichen, wenn man dafür sorgt, dass fast die ganze in Anwendung kommende Kupferlösung reducirt wird; oder, mit anderen Worten, wenn man den zu prüfenden Lösungen einen Gehalt von annähernd 1 pCt. an reducirendem Zucker ertheilt.

Wie die gleich mitzutheilenden Versuche über die Verzuckerung der Kartoffelstärke beweisen, sind hier auch bei Anwendung verdünnter Lösungen gute Resultate erlangt; dasselbe gilt von der Reisstärke. Dagegen ist Hr. Schulze, welchem ich die Versuche über die Verzuckerung der Weizenstärke übertragen habe, bei dieser Stärkeart auf Unregelmässigkeiten der Reduction gestossen, die sich nur durch die Gegenwart eines in der Weizenstärke vorhandenen oder mit dem Zucker bei der Inversion mit Säuren gleichzeitig gebildeten, reducirenden Körpers erklären lassen. Die Zahlen fielen bei Anwendung von verdünnteren Lösungen zu hoch aus und wurden erst den theoretischen Werthen entsprechend, als man stets annähernd procentige Lösungen zur Bestimmung verwendete, so dass also eine Nachreduction, wie Allihn diese Erscheinung benennt, nicht mehr eintreten konnte.

Als weiteren Beleg für die in der Abhandlung an ver-

---

[1]) Soxhlet's Titrationsverfahren ist bei aller Sicherheit etwas zu zeitraubend.

schiedenen Stellen ausgesprochenen Behauptungen möge zum Schluss die Analyse der Kartoffelstärke vollständig angeführt werden, von welcher schon oben bei Bestimmung des Wassergehaltes die Rede war.

Wassergehalt.

Der aus den vier Analysen (s. oben) berechnete Wasserverlust bei 120° betrug 22,980 pCt.

Asche.

I. 12,1965 Grm. lufttrockne Stärke gaben 0,0325 Grm. Asche = 0,267 pCt.

II. 9,668 Grm. lufttrockne Stärke gaben 0,0270 Grm. Asche = 0,279 pCt.

Mittel = 0,273 pCt. Asche.

In verdünnten Säuren unlöslicher Rückstand.

Die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wurde bei Gelegenheit grösserer Versuche mit derselben Kartoffelstärke ausgeführt.

I. 61,75 Grm. gaben 0,155 Grm. unlösl. Rückstand = 0,251 pCt.
II. 61,75 „ „ 0,150 „ „ „ = 0,243 „
Mittel = 0,247 pCt. unlösl. Rückstand.

Bestimmung der durch Inversion gebildeten Zuckermenge.

I. 3,097 Grm. lufttrockne Stärke mit 200 Ccm. Wasser u. 20 Ccm. Salzsäure von 1,125 spec. Gew. drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, die Lösung auf 500 Ccm., und je 25 Ccm. nach Allihn's Vorgang zur Reduction gebracht.

25 Ccm. gaben im Mittel bei drei Versuchen 254 Mgrm. Cu = 131,35 Mgrm. Zucker in 500 Ccm. = 20 × 131,35 = 2,627 Grm. Zucker.

Da 111,1 Grm. Zucker = 100 Grm. absolut reiner Stärke sind, so entsprechen 2,627 Grm. Zucker = 2,355 Grm. Stärke = 76,04 pCt.

II. 3,225 Grm. lufttrockne Stärke in derselben Weise behandelt, wie Probe I. 25 Ccm. gaben im Mittel 226 Mgrm. Cu, daraus berechnet 2,756 Grm. Zucker in 500 Ccm.

2,756 Grm. Zucker = 2,472 Grm. Stärke = 76,65 pCt.

III. 3,0145 Grm. lufttrockne Stärke wie No. 1 behandelt. 25 Ccm. gaben als Mittel aus vier Versuchen = 248 Mgrm. Cu, daraus berechnet 2,562 Grm. Zucker in 500 Ccm.

2,562 Grm. Zucker = 2,306 Grm. Stärke = 76,50 pCt.

Das Mittel aus allen drei Bestimmungen ist demnach
= 76,4 pCt.,
und die Stärke hat folgende Zusammensetzung:

Reine Stärke	76,400
Unlöslicher Rückstand	0,247
Asche	0,273
Wasser	22,980
	99,900

Zuletzt will ich noch bemerken, dass ich bei allen Bestimmungen, bei welchen Stärke zu untersuchen ist, es vorziehe, wie Allihn s. Z., die lufttrockne Substanz zu verwenden und den Trockengehalt in besonderer Probe festzustellen. Die trockne Stärke ist, wie schon aus dem oben in der Anmerkung angeführten Versuche hervorgeht, derartig hygroskopisch, dass es nicht möglich ist, sie in offenen oder undicht schliessenden Gefässen richtig abzuwägen.

Die Dextrose (Traubenzucker).

Die Eigenschaften des Traubenzuckers, so weit sie für die vorliegende Arbeit von Werth sind, ergeben sich aus den Versuchsdaten, welche ich schon i. J. 1881 veröffentlichte, und da auch hierfür keine bemerkenswerthe neue Thatsachen ermittelt sind, so kann ich genau das dort Gesagte wiederholen und brauche nur Weniges hinzuzufügen.

a) Das specifische Gewicht der wässrigen Dextroselösungen.

Obgleich über das spec. Gew. der Lösungen des Traubenzuckers in Wasser einzelne Angaben vorliegen, so habe ich es dennoch vorgezogen, durch eigene Versuche die betreffenden Zahlenwerthe festzustellen.

Ich wurde hierzu um so mehr veranlasst, da eine wirklich reine Dextrose erst seit den Arbeiten von Tollens[1]) und Soxhlet[2]) näher bekannt ist, und es für mich namentlich darauf ankam, das spec. Gew. 10—11proc. Zuckerlösungen auf das Sorgfältigste festzustellen, um so eine Zahl zu erhalten, die für die Berechnung der in einer Lösung vorhandenen Stärkeverwandlungsprodukte dienen konnte, und deren Genauigkeit über allem Zweifel stand.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1531.
[2]) Dies. Journn. [2] 21, 227 ff.

Ein sehr werthvolles Material lieferten mir zu diesem Zweck die von Tollens[1]) bei seinen sorgfältigen Untersuchungen über die spec. Drehung der Dextrose angegebenen Bestimmungen, aus denen ich durch Umrechnung die entsprechenden spec. Gew. bei 17,5° für die Volumeinheit (100 Ccm.) ableiten konnte, sodann aber haben die von mir selbst angestellten Versuche mit Quantitäten von 5—15 Grm. reinster Dextrose (theils aus Rübenzucker, theils aus Stärke dargestellt) die für die Aufstellung der unten mitgetheilten Tabelle nöthigen Zahlen ergeben. Es würde zu viel Platz fortnehmen, wollte ich die Umrechnungen der Tollens'schen Zahlen, sowie meine eigenen Versuche näher belegen. Die Richtigkeit der ausgeführten Bestimmungen zeigte sich schon daraus, dass bei der graphischen Darstellung derselben, indem die spec. Gew. als Ordinaten, der Zuckergehalt als Abscisse eingetragen wurden, eine (nur in den höheren Theilen über 30 pCt. hinaus wenig abweichende) gerade Linie resultirte.

Die zehn Bestimmungen, aus welchen ich die für mich wichtigste Zahl, nämlich das spec. Gew. 10proc. (10 Grm. in 100 Ccm.) Zuckerlösung bei 17,5° entnahm, lieferten folgende Zahlenwerthe:

Versuch		spec. Gew.		
Versuch	2	spec. Gew.	1,03818	Tollens.
„	3	„ „	1,03833	
„	4	„ „	1,03836	
„	5	„ „	1,03811	
„	27	„ „	1,03793	Salomon.
„	28	„ „	1,03800	
„	29	„ „	1,03795	
„	30	„ „	1,03793	
„	32	„ „	1,03811	
„	4	„ „	1,03823	Schulze.

Es berechnet sich hieraus im Mittel 1,03811, und ich habe daher die Zahl 1,0381 als die dem richtigen Werthe am nächsten liegende angenommen.

Zu bemerken ist noch, dass der zu den Versuchen benutzte Traubenzucker bei Temperaturen zwischen 100°—110°

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1537.

bis zum constanten Gewicht 24 bis 36 Stunden getrocknet wurde und für die Wägung über Schwefelsäure erkaltete. Die dann genau abgewogene, absolut wasserfreie Dextrose löste ich im 50 oder 100 Ccm. fassenden Kölbchen, und bestimmte nach vorhergehender Temperatureinstellung bei 17,5° das spec. Gew. Die in der Lösung befindliche Quantität des Zuckers wurde fast regelmässig durch die Bestimmung des Reductionsvermögens und durch die Polarisation controlirt.

Aus zehn Versuchen, welche ich selbst anstellte, sowie aus den von Tollens entnommenen Zahlen ist die folgende Tabelle berechnet.

Tabelle zur Ermittelung der Gramme wasserfreier Dextrose in 100 Ccm. wässriger Lösung aus dem spec. Gew. bei 17,5°.[1])

Grm. Dextrose.	Spec. Gew.	Grm. Dextrose.	Spec. Gew.	Grm. Dextrose.	Spec. Gew.	Grm Dextrose.	Spec. Gew.
1	1,00375	16	1,0610	31	1,1170	46	1,1716
2	1,0075	17	1,0649	32	1,1205	47	1,1753
3	1,0115	18	1,0687	33	1,1240	48	1,1790
4	1,0153	19	1,0725	34	1,1275	49	1,1825
5	1,0192	20	1,0762	35	1,1310	50	1,1863
6	1,0230	21	1,0800	36	1,1348	51	1,1900
7	1,0267	22	1,0838	37	1,1383	52	1,1935
8	1,0305	23	1,0876	38	1,1420	53	1,1968
9	1,0342	24	1,0910	39	1,1456	54	1,2005
10	1,0381	25	1,0946	40	1,1494	55	1,2040
11	1,0420	26	1,0985	41	1,1530	56	1,2075
12	1,0457	27	1,1020	42	1,1568	57	1,2110
13	1,0495	28	1,1058	43	1,1605	58	1,2148
14	1,0533	29	1,1095	44	1,1643	59	1,2183
15	1,0571	30	1,1130	45	1,1680	60	1,2218

Um jeden Irrthum bei Benutzung dieser Tabelle auszuschliessen, will ich nochmals hervorheben, dass dieselbe aus dem bei 17,5° ermittelten spec. Gew. einer Dextrose-

[1]) Wasser von 17,5° = 1.

lösung die Anzahl Gramme ersehen lässt, welche in 100 Ccm. Lösung enthalten sind. Will man mit Hülfe dieser Tabelle die Anzahl Gramme Zucker auffinden, welche sich in 100 Grm. einer Zuckerlösung gelöst befinden, so ist einfach der ermittelte Zuckergehalt für 100 Ccm. durch das spec. Gew. der betreffenden Dextroselösung zu dividiren.

Als Beispiel für diese Umrechnung und zugleich zum Beweise für die Richtigkeit der Tabelle können zwei Beobachtungen von Soxhlet[1]) dienen, welche derselbe bei Gelegenheit der Ermittelung des spec. Drehungsvermögens des Traubenzuckers ausführte. Soxhlet fand:

Versuch No. I. Das spec. Gew. einer Traubenzuckerlösung, welche 18,6196 Grm. Zucker in 100 Grm. enthielt, zu 1,0756 bei 17,5°.

Versuch No. II. Das spec. Gew. einer Traubenzuckerlösung, welche 18,591 Grm. in 100 Grm. Lösung enthielt, zu 1,076 bei 17,5°.

Sucht man in der Tabelle das spec. Gew. 1,0760, so findet man, dass diesem spec. Gew. ein Gehalt von 20 Grm. Zucker in 100 Ccm. Lösung gleichkommt.

100 Ccm. wiegen nun aber 107,62 Grm., also enthalten 107,62 Grm. der Lösung 20 Grm. Zucker und 100 Grm. der Lösung enthalten $\frac{20}{107,62} \times 100 = 18,59$ Grm., somit genau die von Soxhlet in Versuch II angewandte Zuckermenge. Die zahlreichen Versuche von Tollens, Soxhlet und mir, welche die Werthe zu der vorliegenden Tabelle ergeben haben, berechtigen mich wohl zu dem Ausspruch, dass dieselbe auf jeden Fall zuverlässig ist, und dass alle bisher in dieser Richtung für den Traubenzucker aufgestellten Tabellen hiernach corrigirt werden müssen.

Die von Hofmann, Graham und Redwood aufgestellte Tabelle, welche in viele Lehr- und Handbücher (z. B. Muspratt) übergegangen ist, enthält etwas zu hoch liegende

---

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 252.

specifische Gewichte[1]), dagegen stimmen meine Zahlen recht gut mit den von W. Schulze[2]) für den Extractgehalt der Bierwürzen ermittelten Werthen, so dass dadurch eine althergebrachte Meinung gerechtfertigt erscheint, welche für die Lösungen des Traubenzuckers und des Würzeextractes gleiches spec. Gew. bei gleicher Concentration annimmt.

b) Verhalten der Dextrose zu alkalischer Kupferlösung.

Obgleich man schon früher die Erfahrung gemacht hatte, dass das Reductionsvermögen des Traubenzuckers gegen Fehling'sche Lösung nicht ganz constant sei, sondern durch die Concentration der Flüssigkeiten beeinflusst würde, so hat man diesem Punkte wenig Aufmerksamkeit geschenkt und nach den Bestimmungen Fehling's allgemein angenommen, dass 1 Mol. Traubenzucker rund 5 Mol. Kupferoxyd reducirt.

Die überaus gründliche und sorgfältige Untersuchung, welche Soxhlet[3]) über das Reductionsvermögen der wichtigeren Zuckerarten angestellt hat, deren ich schon früher gedachte, hatte von der hergebrachten Annahme vollständig abweichende Resultate ergeben.

Da es von Interesse ist, über die bei diesen Reductionen herrschenden Gesetze orientirt zu sein, so mögen die allgemeinen Schlussfolgerungen, welche Soxhlet aus seinen Untersuchungen gezogen hat, hier nochmals hervorgehoben werden. Soxhlet sagt S. 289: Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen haben die beiden Hauptresultate ergeben:

1. Jede der untersuchten Zuckerarten — Invertzucker, Traubenzucker (Dextrose), Milchzucker, Lactose und Maltose — hat ein anderes Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösungen.

2. Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfer und Zucker ist kein constantes, sondern ein variables, abhängig

---

[1]) Schon oben ist darauf hingewiesen, dass erst in letzter Zeit die Methoden zur Herstellung einer wirklich reinen Dextrose bekannt wurden. Die Versuche von Hofmann, G. u. R. stammen aus dem Jahre 1852.

[2]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1878, S. 19 f.

[3]) Dies. Journ. [2] 21, 227 f.

a. von der Concentration der auf einander wirkenden Lösungen,

b. von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers, oder, was Regel ist, es wirken beide unter a. und b. genannten Factoren bestimmend auf das Reductionsverhältniss ein.

Nachdem diese Resultate bekannt geworden waren, musste man natürlich die alte Manier der Zuckerbestimmungen nach Fehling aufgeben, und in der That hat gewiss Jeder, der sich längere Zeit mit Reductionen der angegebenen Art beschäftigte, das Gefühl der Unsicherheit kennen gelernt, welches sich sehr bald bei diesen Titrationen einschlich. Die Resultate waren stets wechselnd, wenn man auch noch so penibel vorging.

Unter Berücksichtigung der oben angeführten Thatsachen hat nun Soxhlet gleichzeitig versucht, die auf der reducirenden Wirkung der Zuckerarten gegründete Methode der Zuckerbestimmung so herzurichten, dass die Zuverlässigkeit der Resultate gewahrt wurde. Er hat über dieses modificirte Verfahren a. a. O. S. 295 f. näher berichtet. Dieses Verfahren ist aber bei aller Genauigkeit etwas zeitraubend, und habe ich, wie schon früher erwähnt, der Methode von Allihn[1]), welche alle durch Soxhlet aufgedeckten Fehler der alten Fehling'schen Vorschrift vermeidet, den Vorzug gegeben.

Einige von den Versuchen, welche ich selbst angestellt habe, um mich von der Richtigkeit und Zuverlässigkeit des letztgenannten Verfahrens zu überzeugen, lasse ich hier folgen. Eine grosse Reihe anderer sind von Practikanten des hiesigen chemisch-technischen Laboratoriums auf meine Veranlassung ausgeführt worden, und alle haben ergeben, „dass die Allihn'sche Methode unter genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen zuverlässige Resultate giebt, wenn kein anderer Körper als Traubenzucker zugegen ist.“

---

[1]) Dies. Journ. [2] **22**, 52.

Versuch No. II. Dextrose aus Rübenzucker. 9,886 Grm. Zucker zu 100 Ccm. gelöst. 25 Ccm. der Lösung zu 250 Ccm. verdünnt und von dieser verdünnten Lösung 25 Ccm. nach der a. a. O. S. 56 von Allihn gegebenen Vorschrift behandelt, gefälltes Cu = 459 Mgrm. (Mittel aus vier Versuchen) = 247,5 Mgrm. Zucker, 247,5 × 40 = 9,900 Grm. Zucker = 100,01 pCt.

Versuch No. X. Dextrose aus Rübenzucker. 6,8035 Grm. bei 100°—110° getrocknet und über H_2SO_4 erkaltete Dextrose zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst.

25 Ccm. der Lösung, enthaltend 1,70088 Grm. Zucker, zu 175 Ccm. verdünnt.

Davon 25 Ccm. zur Reduction benutzt, gaben in drei Versuchen 452 Mgrm. Kupfer = 243,4 Mgrm. Zucker × 7 = 1,7038 Grm. Dextrose = 100,16 pCt.

Versuch No. IV. Dextrose aus Rübenzucker nach Soxhlet. 5,065 Grm. Zucker zu 49,894 Ccm. gelöst = 10,1515 Grm.: 100 Ccm.

25 Ccm. der Lösung zu 250 Ccm. verdünnt, davon je 25 Ccm. nach Allihn behandelt, gefällt 470 Mgrm. Cu (im Mittel) = 254 Mgrm. Zucker × 40 = 10,160 Grm. Zucker = 100,08 pCt.

Versuch No. V. Dextrose aus Stärke. 4,8985 Grm. wasserfr. Zucker zu 49,894 Ccm. gelöst = 9,178 Grm. Zucker: 100 Ccm.

25 Ccm. dieser Lösung zu 250 Ccm. verdünnt und nach Allihn reducirt.

25 Ccm. gaben 451 Mgrm. Cu = 242,8 Grm. Zucker × 40 = 9,712 Grm. Zucker = 98,9 pCt.

Versuch No. I. Dextrose aus Stärke. 9,409 Grm. Zucker in 100 Ccm. gelöst.

25 Ccm. dieser Lösung zu 250 Ccm. verdünnt, davon 25 Ccm. nach Allihn behandelt, gaben 436 Mgrm. Cu = 233,9 Mgrm. Zucker × 40 = 9,356 Grm. Zucker = 99,44 pCt.

In allen den Fällen, wo der aus Rübenzucker nach Soxhlet's Vorschrift bereitete reine Traubenzucker zur Verwendung kam, zeigte sich vollständige Uebereinstimmung mit den durch Allihn ermittelten Werthen (Versuch II u. III).

Der zu Versuch I und IV benutzte Stärkezucker war von mir durch möglichst vollständige Verzuckerung reiner Reisstärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Trotzdem ich denselben wiederholt nach dem Verfahren von Tollens[1]) gereinigt hatte, so beweisen die angeführten Reductionswerthe, wie auch die um ein Geringes abweichende

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 487.

Polarisation, dass ein absolut reines Produkt auf diesem Wege äusserst schwierig erhalten wird.

Fasse ich zuletzt alle Beobachtungen zusammen, welche ich über die Allihn'sche Methode während den Hunderten von Versuchen, die unter meinen Augen ausgeführt sind oder von mir selbst angestellt wurden, gemacht habe, so ergiebt sich für reine Dextroselösungen vollständige Zuverlässigkeit. Absolut genau ist die Methode, wenn die Lösungen nahe an 1 pCt. enthalten; sind die Lösungen sehr verdünnt, so tritt zuweilen, namentlich bei verzögertem Sieden, eine Vergrösserung des Reductionswerthes ein, das gefällte Cu ist höher als die berechnete Menge.[1])

Ist die Dextrose mit anderen Körpern gemischt, so tritt auch dann, selbst wenn die Beimengungen für sich nicht reducirend wirken, bei längerem Erhitzen zuweilen eine Vergrösserung des Reductionsvermögens auf. Man hat dann nicht allein die Kochdauer möglichst einzuschränken, sondern es ist durch Vorversuche annähernd der Gehalt an reducirendem Zucker festzustellen, und nach diesem die Lösung so zu verdünnen, dass ungefähr 1 Grm. Dextrose in 100 Ccm. enthalten ist.

Durch diese Vorsichtsmaassregel verhindert man, dass nach erfolgter Reduction ein zu grosser Ueberschuss unveränderter Kupferlösung zurückbleibt, und dass diejenige Erscheinung eintritt, welche Allihn als Selbstreduction der Fehling'schen Lösung bezeichnet.

c. Das Verhalten der Dextroselösungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Das optische Verhalten der wässrigen Dextroselösungen ist in der letzten Zeit durch Tollens[2]) sehr eingehend untersucht, und die von diesem Forscher ermittelte spec. Drehung für wasserfreien Traubenzucker in Lösungen von mittlerer Concentration (5—14 Grm. per 100 Ccm.) zu $[\alpha]_D = 53{,}1^0$

---

[1]) Durch briefliche Mittheilung des Hrn. Dr. Allihn wurde ich zuerst auf diesen Punkt aufmerksam gemacht, und habe ihn öfter bestätigt gefunden.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1531.

ermittelt, während bei stärkerer Concentration der Lösungen eine Zunahme des spec. Drehungsvermögens constatirt wurde.

Soxhlet fand, a. a. O. S. 253, den von Tollens für Traubenzuckerlösungen von 18,621 Gewichtsprocenten ermittelten Werth zu hoch (um 0,58°), und auch Brown und Heron geben an[1]), dass die von ihnen für 5—10proc. Lösungen ermittelte spec. Drehung geringer sei:

$[\alpha]_j = 58{,}65°$ Brown und Heron,
$[\alpha]_j = 59{,}1°$ Tollens.

Für meine Zwecke kam es wieder hauptsächlich darauf an, den für 10—11proc. Zuckerlösungen wirklich richtigen Polarisationswerth zu ermitteln, und habe ich infolge dessen meine Aufmerksamkeit allein auf diesen Punkt gerichtet.

Untersuchungsmethode.

Die angeführten Versuche über das optische Verhalten der Dextrose sind mit einem von Schmidt und Haensch in Berlin bezogenen Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate ausgeführt.[2])

Um aus diesen Beobachtungen die wirklichen Polarisationsgrade ableiten zu können, habe ich meinen Apparat mit einem von Herrmann und Pfister in Bern stammenden Wild'schen Polaristrobometer verglichen und gefunden, dass 100 Thle. der Scala meines Apparates 34,46 Bogengraden $[\alpha]_D$ gleichkommen.

Zuerst hatte ich beabsichtigt, alle Angaben auf den Strahl D des gelben Natriumlichtes zu beziehen und das spec. Rotationsvermögen immer als $[\alpha]_D$ anzugeben, dadurch wäre mir aber ein Vergleich meiner Arbeiten mit den schönen Untersuchungen von Brown und Heron a. a. O. sehr er-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 203.

[2]) In meinen späteren Untersuchungen habe ich statt des Soleil-Ventzke-Scheibler'schen einen Jelett-Cornu'schen Halbschatten-Apparat verwendet. Durch vergleichende Bestimmungen habe ich mich überzeugt, dass beide Apparate fast genau übereinstimmten, so dass besondere Reductionen nicht eingeführt zu werden brauchen, doch habe ich später stets dem Apparat von Jelett-Cornu wegen der grösseren Empfindlichkeit den Vorzug gegeben.

schwert, da diese Forscher alle ihre Angaben auf den mittleren gelben Strahl j bezogen haben.

Der Werth von $[\alpha]_D$ lässt sich auch jederzeit wieder zurückberechnen, wenn man nur eine und dieselbe Constante hierfür verwendet. Die Umrechnung der Drehung von einem Strahl in den anderen bietet aber insofern eine grosse Schwierigkeit, als die verschiedenen Beobachter dafür ganz verschiedene Werthe angeben[1], ich habe deshalb auch hier das von Brown und Heron a. a. O. S. 179 Anm., angegebene Verhältniss:

$$[\alpha]_j : [\alpha]_D = 24 : 21{,}54$$
$$\text{oder } [\alpha]_D : [\alpha]_j = 1 : 1{,}1142$$

angenommen, und finde hiernach die 100 Scalentheile meines Soleil-Ventzke-Scheibler entsprechenden Bogengrade für j = 38,4°. Der Werth für $[\alpha]_j$ ist dann bei allen Bestimmungen nach der Formel:

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p}$$

ermittelt worden, worin $[\alpha]_j$ die spec. Drehung, α der am Soleil-Ventzke-Scheibler beobachtete Grad, l die Länge des Beobachtungsrohres in Millimetern, p das Gewicht der in 100 Ccm. der Lösung enthaltenen Trockensubstanz bedeutet.

Im Folgenden sind die Resultate, welche mit Traubenzucker, der entweder aus Rübenzucker oder durch Verzuckerung von Stärke gewonnen war, erhalten sind, zusammengestellt:

Versuch No. II. Dextrose aus Rübenzucker. 4,943 Grm. wasserfreie Substanz zu 50 Ccm. gelöst, im 200 Mm.-Rohr beobachtet, zeigten 30,2° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}65^\circ.$$

Versuch No. III. Dextrose aus Rübenzucker. 5,2545 Grm wasserfreie Substanz zu 49,894 Ccm. gelöst, im 200 Mm.-Rohr beobachtet, zeigten 32,2° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}71^\circ.$$

Versuch No. IV. Dextrose aus Rübenzucker. 5,065 Grm. wasser-

[1]) Siehe Landolt, das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen. Braunschweig 1879, S. 48.

freie Substanz zu 49,894 Ccm. gelöst, im 200 Mm.-Rohr beobachtet, zeigten 31° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}63^\circ.$$

Versuch No. V. Dextrose aus Stärke. 9,8178 Grm. wasserfreie Substanz zu 100 Ccm. gelöst = 30,3° S.-V.-S, im 200 Mm.-Rohr:

$$[\alpha]_j = 59{,}25^\circ.$$

Versuch No. VI. Dextrose aus Stärke. 9,949 Grm. zu 100 Ccm. gelöst im 200 Mm.-Rohr = 30,4° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}66^\circ.$$

Versuch No. IX. Dextrose aus Rübenzucker. 6,469 Grm. wasserfreie Substanz zu 100 Ccm. gelöst, gefundene Drehung im 200 Mm.-Rohr = 19,8° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}77^\circ.$$

Lässt man Versuch No. V, welcher mit noch nicht ganz gereinigtem Stärkezucker angestellt wurde, unberücksichtigt, so ergiebt das Mittel aus den übrigen fünf Versuchen die spec. Drehung der wässrigen Dextroselösungen bei Concentrationen von annähernd 10 Grm. und Temperatur 17,5° zu $[\alpha]_j = 58{,}68^\circ$, und somit einen Werth, welcher mit dem von Brown und Heron a. a. O. angegebenen ($[\alpha]_j = 58{,}65$) übereinstimmt.

Berechnet man aus dem von Brown und Heron und von mir für den mittleren gelben Strahl j gefundenen Drehungsvermögen der Dextroselösungen den Werth für $[\alpha]_D$ und zwar nach dem oben erwähnten Verhältniss:

$$[\alpha]_j : [\alpha]_D = 1{,}1142 : 1,$$

so ergiebt sich das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der wässerigen Traubenzuckerlösungen von angegebener Concentration und bei 17,5° zu $[\alpha]_D = 52{,}7^\circ$.

Diese Untersuchung über die Eigenschaften des Traubenzuckers wird eine weitere sichere Grundlage zur Lösung der Frage nach dem Vorgange der Verzuckerung der Stärke bieten und sind nun folgende analytischen Elemente sicher festgestellt:

1) Die Dextrose löst sich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol.

2) Wässrige Jodlösung bringt in den Lösungen des Zuckers keine merkliche Veränderung hervor.

3) Das spec. Gew. einer Lösung, welche 10 Grm. wasserfreier Dextrose in 100 Ccm. enthält, ist = 1,0381.

4) Die reducirende Kraft der Dextrose ermittelt man zweckmässig mit Hülfe des Allihn'schen Verfahrens.

5) Das spec. Rotationsvermögen der Dextrose für den polarisirten Strahl ist:

$$\alpha j = 58{,}68^0$$

oder 1 Grm. Dextrose bewirkt im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-S. Apparates eine Ablenkung von 3,06 S.-V.-S. oder J.-C.

Die Maltose.

Die Maltose wurde schon im Jahre 1819 von Saussure isolirt, später, 1847, von Dubrunfaut untersucht und benannt, gerieth dann gänzlich in Vergessenheit und wurde erst in den Jahren 1872—76 von O'Sullivan wieder an's Licht gezogen.

Es hiesse Eulen nach Athen tragen, hätte ich, nach den werthvollen Untersuchungen von O'Sullivan, Brown und Heron, und namentlich auch in neuester Zeit von Soxhlet und Meissl diesem Körper noch ein näheres Studium widmen wollen. Durch die angegebenen Arbeiten, namentlich aber durch die beiden letzterwähnten Autoren, sind alle diejenigen analytischen Daten präcisirt, welche ich für meine Versuche bedurfte. Dennoch war es nöthig, um diese wichtigen Daten im Rahmen meiner Arbeit benutzen zu können, dieselben in eine andere, meinen Versuchen sich anpassende Form zu bringen, und habe ich hier anschliessend durch einige wenige eigene Versuche die Exactheit derselben prüfen können. Das Material zu diesen Versuchen verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Soxhlet, welcher mir in liebenswürdiger Bereitwilligkeit eine Partie reiner Maltose überlassen hat.

Allgemeines.

Die Maltose ist in kaltem, wie heissem Wasser sehr leicht löslich, verhält sich wie eine wahre Zuckerart und hat im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Bei 100° im Vacuum getrocknet, geht sie in wasserfreie Maltose über und hat dann die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die wässrigen Lösungen der Maltose geben mit Jodlösung keine Färbung; durch starken Alkohol entsteht darin keine Fällung.

Specifisches Gewicht.

Ueber das spec. Gewicht wässriger Maltoselösungen findet man in der früheren Literatur wenige Angaben. Brown und Heron[1]) gaben einen einzigen Versuch, aus welchem sich das spec. Gewicht einer 10 Grm. wasserfreier Maltose in 100 Ccm. enthaltenden Lösung zu 1,039314 bei 15,5° ergiebt.

Um mir Gewissheit über diese Frage zu verschaffen, habe ich die unzweifelhaft exacten Zahlen, welche Meissl[2]) in seiner Arbeit mittheilt, für meine Umrechnungen zu Grunde gelegt und daraus folgende Daten erhalten:

Versuch No. 1.

5,0437 Grm. wasserfr. Maltose zu 100 Ccm.
bei 17,5° gelöst = 1,019605 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. bei 17,5° = 1,03887 „ „

Versuch No. 2.

10,0798 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,03928 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03898 „ „

Versuch No. 3.

20,10 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,07777 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03869 „ „

Versuch No. 4.

20,125 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,07779 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03865 „ „

Versuch No. 5.

21,3115 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,08281 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03885 „ „

Versuch No. 7.

38,892 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,14873 spec. Gew
Demnach 10 Grm. = 1,03825 „ „

Versuch No. 8.

40,053 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,15361 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03835 „ „

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 201.
[2]) Dies. Journ. [2] 25, 119.

Versuch No. 9.

40,371 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,1550 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,0384 „ „

Aus diesen zehn Versuchen und der Angabe von Brown und Heron leitet sich die folgende Tabelle ab:

Tabelle
zur Ermittlung der Gramme wasserfr. Maltose in 100 Ccm. wässriger Lösung bei 17,5° (Wasser von 17,5° = 1).

Gramme Maltose.	Spec. Gew.	Gramme Maltose.	Spec. Gew.
1	1,00393	9	1,03515
2	1,00785	10	1,03900
3	1,01177	15	1,05827
4	1,01568	20	1,0774
5	1,01953	25	1,0965
6	1,02340	30	1,1155
7	1,02733	35	1,1344
8	1,03122	40	1,1532

Berechnet man aus den Versuchen die den einzelnen Concentrationen entsprechenden Factoren, so erhält man folgende:

für 1 Grm. in 100 Ccm. = 39,3
„ 5 „ „ 100 „ = 39,15
„ 10 „ „ 100 „ = 38,98
„ 20 „ „ 100 „ = 38,73
„ 40 „ „ 100 „ = 38,36

und es wird hieraus ersichtlich, dass das spec. Gewicht der Maltoselösung nicht genau im Verhältniss der Concentration steigt, sondern dass mit höherer Concentration eine allmähliche Abnahme der Dichtigkeit verbunden ist, gerade so wie durch dieselben Versuche Meissl's sich auch mit höherer Concentration eine Verringerung des spec. Drehungsvermögens ergab, so dass beide Erscheinungen wahrscheinlich in sehr engem Zusammenhang stehen werden.

Optisches Verhalten.

Die von Meissl hierüber a. a. O. gemachten Angaben sind so präcis, dass eine einfache Umrechnung derselben

genügte, nm mir die für meine Zwecke nöthigen Werthe zu verschaffen.

Nach S. 129, III berechnet sich die Ablenkung, welche im Jellet-Cornu durch 1 Grm. wasserfreier Maltose in 100 Ccm. bei Anwendung eines 200 Mm. langen Rohres hervorgerufen wird zu 8°.

1 Grm. wasserfr. Maltose = 8° J.-C. im 200 Mm.-Rohr.

Verhalten gegen alkalische Kupferlösung.

Soxhlet giebt in seiner schon oft erwähnten Abhandlung[1]) das Reductionsverhältniss 1proc. Maltoselösungen zu 100 wasserfr. Maltose = 113 Kupfer bei 4 Minuten langem Sieden und Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung, und habe ich dieses Verhältniss für meine Untersuchungen beibehalten.

Um die aus den Versuchen von Meissl und Soxhlet soeben abgeleiteten Zahlen auf ihren Werth zu prüfen, habe ich mit dem von Herrn Prof. Soxhlet erhaltenen Material einige wenige Versuche angestellt, bei denen mir Herr P. Larios in sehr gefälliger Weise behülflich war.

Versuch No. 1.

11,7195 Grm. wasserhalt. Maltose = 11,102 Grm. Trockensubstanz wurden in 100 Ccm. gelöst.

a. Spec. Gew. = 1,04345 bei 17,5° (Mittel aus zwei Bestimmgn.). Demnach der Factor für 10 Grm. = 39,1.

b. Optisches Verhalten:

Beobachtung gleich nach Auflösung = 85,9° im 200 Mm.-Rohr v. J.-C.
" nach 2 Stunden = 87,8° " " " "
" am anderen Tage = 88,7° " " " "

Daraus berechnet sich die Ablenkung für 1 Grm. Maltose in 100 Ccm. zu 7,989° J.-C.

c. Reductionsvermögen:

25 Ccm. der ursprünglichen Lösung zu 250 Ccm. verdünnt = 1,1102 Grm. Trockensubst. in 100 Ccm.

Von dieser Lösung je 25 Ccm. nach Allihn's Verfahren behandelt. Direct nach dem Aufkochen das Kupferoxydul gesammelt.

Gef. Rohr I. 316 Mgrm. Cu.
" II. 317 " "

---

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 286.

Nach 4 Minuten langem Kochen gef. Rohr III. 322 Mgrm. Cu.
„ IV. 324 „ „

Daraus berechnet sich das Reductionsvermögen bei einmaligem Aufkochen zu:

100 wasserfr. Maltose = 114 Cu,

und bei 4 Minuten langem Kochen:

100 wasserfr. Maltose = 116 Cu.

Demnach bei Anwendung des Allihn'schen Verfahrens sehr annähernd gleich den von Soxhlet gefundenen Verhältnissen.

Versuch No. 2.

a. Spec. Gewicht:

7,854 Grm. Maltose, entsprechend 7,437 Grm. wasserfr. Substanz, in 100 Ccm. gelöst:

gef. spec. Gew. bei 17,5° = 1,02886.

Daraus ergiebt sich der Factor für 10 Grm. zu 38,82.

b. Optisches Verhalten:

Die Lösung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 30°
„ „ „ 200 „ „ „ = 59,8°

Im Mittel 59,9° für 200 Mm. Rohrlänge oder 1 Grm. wasserfr. Maltose = 8,06° J.-C. für 200 Mm. Rohrlänge.

Das Reductionsvermögen dieser Lösung wurde nicht geprüft, weil dieselbe nicht direct weiter untersucht werden konnte, und nach einigen Tagen, als die Zeit zur Ausführung vorhanden war, sich Zersetzungserscheinungen in der Flüssigkeit bemerkbar machten.

Jedenfalls ist durch diese wenigen Versuche nachgewiesen, dass man die aus den Arbeiten Meissl's und Soxhlet's abgeleiteten Werthe ruhig benutzen kann, und wären demnach die analytischen Elemente der Maltose, welche eventuell bei der Betrachtung über die Verzuckerung der Stärke in Rücksicht kommen könnten, folgende:

1) Löslichkeit in Wasser und starkem Alkohol;
2) Unempfindlichkeit gegen Jod;
3) 10 Grm. wasserfr. Maltose in 100 Ccm. bei 17,5° = 1,0390 spec. Gew.;
4) 1 Grm. wasserfr. Maltose in 100 Ccm. bewirkt eine Ablenkung von 8° im 200 Mm.-Rohr des Jelett-Cornu (oder S.-V.-S.);
5) 1 Grm. wasserfr. Maltose entspricht 1,13 Grm. Cu.

4. Lösliche Stärke.

Im Jahre 1840 fand Jaquelin[1]), dass durch Erhitzen von Stärkekleister auf 150° eine Substanz gebildet wird, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in Wasser von 70° leicht löslich ist. Denselben Körper beschreibt Schulze[2]) i. J. 1848. Maschke[3]) und Béchamp[4]), namentlich Letzterer, finden verschiedene Methoden zur Darstellung der „löslichen Stärke“ und gewinnen sie mit Hülfe von concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure, Eisessig, Chlorzink und Kalilauge. Später, i. J. 1856, bespricht Béchamp die Eigenschaften der löslichen Stärke eingehender; er giebt an, dass sie ein besonderes Zwischenprodukt sei, welches in die Mitte zwischen Stärke und Dextrin gestellt werden müsse. In kaltem Wasser sei sie schwer, in heissem leicht löslich. Drehung der Polarisationsebene $\alpha = 211°$ etc.

Musculus beschäftigt sich i. J. 1874 mit dieser Substanz. Er stellt sie dar durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure und längeres Stehen der syrupdicken Lösung und erhielt sie in 0,01—0,02 Mm. grossen Körnern. Er findet sie selbst nach dem Trocknen bei 100° noch löslich in Wasser, die Drehung der Polarisationsebene sei etwa viermal so stark als die der Glucose. Später, i. J. 1879, präcisirt Musculus die Eigenschaften etwas näher:

Lösliche Stärke ist unlöslich in Wasser von 50°—60°. Die Lösung färbt sich durch Jod roth, die feste Substanz blau.

Rotation α = + 218°
Reductionsvermögen = + 6 (Traubenzucker = 100).

Zuletzt, i. J. 1880, hat auch Zulkowsky[5]) den Körper dargestellt. Derselbe erhielt lösliche Stärke durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin bei 170°—190° und fand Folgendes:

1) In Wasser ist die „lösliche Stärke“ löslich.

---

[1]) Ann. chim. phys. **73**, 167.
[2]) Dies. Journ. **44**, 178.
[3]) Das. **61**, 1.
[4]) Compt. rend. **39**, 653.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **1880**, S. 1395.

2) Die Lösung giebt nach dem Eindampfen einen harten, glasartigen Rückstand.
3) Beim Trocknen wird der Körper unlöslich.
4) Jod färbt die Lösung prachtvoll blau.
5) Kalk und Barytwasser geben Fällungen.
6) Das Rotationsvermögen ist $\alpha j = 206{,}8^{0}$.

Nach dieser kurzen Uebersicht über die mir bekannt gewordenen Arbeiten will ich in Nachfolgendem die Versuche mittheilen, welche ich selbst angestellt habe, und welche mich dahin führen, einige der vorerwähnten Angaben etwas zu rectificiren.

Gewinnung der löslichen Stärke.

100 Grm. Kartoffelstärke wurden mit 5 Grm. Schwefelsäure und 1 Liter Wasser angerührt und die Flüssigkeit hierauf $2^1/_2$ Stunden lang im Salzbade siedend erhalten.

Nach dem Erkalten ergab eine herausgenommene Probe mit Jod rothviolette Färbung. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtrirt und etwas eingeengt, dann mit Alkohol gefällt, die Fällung in Wasser gelöst, nochmals gefällt und hierauf nach nochmaliger Lösung in Wasser bis zur Syrupsconsistenz verdampft.

Nach dem Erkalten hatte sich anderen Tages ein weisses Pulver abgesetzt, welches sich unter dem Mikroskop als aus feinen, weissen Körnchen bestehend erwies, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem von Nägeli in seiner Broschüre (Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe) unter Fig. 2 abgebildeten Amylodextrin besass.

Durch zweimaliges Waschen mit viel kaltem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Aether erhielt ich ein völlig reines Produkt, welches bei einer Temperatur von zuletzt 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.[1])

Die überstehende Lösung enthielt hauptsächlich Dextrin und wurde in Folge dessen später auf dieses verarbeitet (s. weiter unten).

---

[1]) Höhere Temperaturgrade durften wegen eintretender Zersetzung nicht angewendet werden.

Eigenschaften der löslichen Stärke.

Sie bildet ein weisses zartes, sehr voluminöses Pulver. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser löst sie sich mit Leichtigkeit zu einer klaren, durchsichtigen, vollständig leichtflüssigen (nicht kleistrigen) Lösung. Nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine spröde durchsichtige Masse; wird die Flüssigkeit erst concentrirt und dann zum Erkalten gestellt, so scheidet sich sehr bald ein grosser Theil der löslichen Stärke als weisses Pulver ab.

Alkohol erzeugt selbst in verdünnten Lösungen eine bleibende Trübung, am anderen Tage ist fast Alles pulverförmig niedergeschlagen. Bei unvorsichtigem Zusatz von Alkohol erhält man eine schleimige, fadenziehende Masse.

Interessant ist das Verhalten gegen Jodlösung. Während nämlich die durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol ursprünglich bei der Darstellung erhaltene Substanz, wie oben angegeben, in wässriger Lösung mit Jod eine rothviolette Färbung erzeugte, giebt die Lösung des reinen Körpers auf Zusatz der Jodlösung eine wunderbar schöne, tiefblaue klare Flüssigkeit, die davon abfiltrirte Dextrinlösung eine beinahe braunrothe Färbung.

Demnach giebt also reine „lösliche Stärke", in reinem Wasser gelöst, eine reine tiefblaue Färbung, während diese Färbung durch die Gegenwart von Dextrin geändert wird.

Von weiteren Eigenschaften hebe ich noch hervor, dass die Lösungen der Substanz mit Tanninlösung keine Fällung gaben, dagegen entstand mit Bleiessig ein ungemein starker voluminöser Niederschlag.

Specifisches Gewicht.

Versuch 1. 2,215 Grm. absolut trockner lösl. Stärke wurden in Wasser gelöst und die Lösung bei 17,5° auf 100 Ccm. gebracht. Gefunden: 1,00887. Hieraus berechnet sich für 1proc. Lösungen ein spec. Gewicht von 1,0040 bei 17,5°, somit der Factor: 40.

Versuch 2. 3,995 Grm. absolut trockner Substanz wurden in 100 Ccm. gelöst. Temperatur 17,5°. Spec. Gew. gefunden: 1,01606.

Daraus berechnet sich für 1proc. Lösungen ein spec. Gew. von 1,00402 bei 17,5°, somit der Factor: 40,2.

Reductionsvermögen.

Entgegen der Angabe von Musculus muss ich der löslichen Stärke ein directes Reductionsvermögen absprechen. Einprocentige Lösungen des Körpers in genau derselben Weise mit Fehling'scher Lösung gekocht, wie es bei der Allihn'schen Methode der Zuckerbestimmung geschieht, erzeugten nicht die mindeste Ausscheidung von Kupferoxydul.

Rotationsvermögen.

Die Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls, wie sie von der löslichen Stärke erzeugt wird, ist ungemein gross, meine Versuche ergaben folgende Werthe:

Versuch 1. 2,215 Grm. absolut trockner Substanz in 100 Ccm. bei 17,5° gelöst. Beobachtet im Jelett-Cornu'schen Halbschattenapparat:

a) 100 Mm.-Rohr = 12,2°
b) 200 „ = 24,4°
} Mittel aus je sechs Ablesungen.

Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \, . \, p}:$$

α = Beobachtete Ablenkung.
l = Rohrlänge.
p = Gewicht in Grammen u. Substanz in 100 Ccm. gelöst.

$\alpha j = + 211{,}50°$.
$\alpha D = + 189{,}98°$, wenn $\alpha j = 1 : 1{,}1142$.

Oder: Da 2,215 Grm. löslicher Stärke, in 100 Ccm. gelöst, bei 200 Mm. langer Röhre eine Ablenkung von + 24,4° erzeugen, so bringt 1 Grm. derselben Substanz unter denselben Verhältnissen eine Ablenkung von 11,01° hervor, somit:

1 Grm. lösl. Stärke = 11,01° Jellet-Cornu.

Versuch 2. 3,995 Grm. Substanz in 100 Ccm. bei 17,5° gelöst, ergaben:

a) im 100 Mm.-Rohr von Jellet-Cornu beobachtet = 22,05°.
b) „ 200 „ = 44,1°.

Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p}$$

$$\alpha j = 211{,}97°,$$

und wenn $\alpha j : \alpha D = 1{,}1142 : 1$:

$$\alpha D = 190{,}24°.$$

Oder: Da 3,995 Grm. lösl. Stärke, in 100 Ccm. gelöst, eine Ablenkung von 44,1° im 200 Mm.-Rohr bewirken, so muss 1 Grm. unter denselben Bedingungen eine Ablenkung von 11,01° erzeugen, somit:

1 Grm. lösl. Stärke = 11,01° Jellet-Cornu.

Die zur Orientirung bei dem Vorgange der Verzuckerung der Stärke nothwendigen analytischen Elemente der löslichen Stärke sind somit folgende:

1) Die lösliche Stärke wird in ihren wässrigen Lösungen durch Jod rein tiefblau gefärbt.
2) Die lösliche Stärke wirkt auf Fehling'sche Flüssigkeit unter den gewöhnlich bei der Allihn'schen Methode eingehaltenen Bedingungen nicht ein.
3) Die lösliche Stärke hat in Lösungen geringerer Concentration ein spec. Gew. von 1,00401 für 1 Grm. Trockensubstanz, somit den Factor 40,1.
4) Die lösliche Stärke bewirkt eine Ablenkung von + 11,01° im 200 Mm.-Rohr von Jellet-Cornu[1]) für 1 Grm. Trockensubstanz.

5. Dextrin.

Das Dextrin ist dasjenige Zwischenprodukt in dem Bildungsprocess des Traubenzuckers aus Stärke, welches sich der „löslichen Stärke" unmittelbar anschliesst und sowohl in der Zusammensetzung als in vielen Eigenschaften mit dem letztgenannten Körper übereinstimmt.

Die Literatur über diesen Stoff ist eine so ausgedehnte und die Ansichten über denselben sind so divergirend, dass es mindestens als eine sehr undankbare Aufgabe zu betrachten ist, darauf näher einzugehen; ich muss mich damit begnügen, einen kurzgefassten Ueberblick über die einschlagenden Arbeiten zu geben und nur die Hauptpunkte zu beleuchten.

---

[1]) Es ist wünschenswerth, dass das optische Verhalten der „lösl. Stärke" nochmals geprüft wird. Meine Lösungen zeigten, vollständig erkaltet, stets einen geringen Niederschlag, so dass sie filtrirt werden mussten, und glaube ich annehmen zu müssen, dass „lösl. Stärke" und Dextrin gleiche spec. Drehung besitzen.

Schon bei den ersten Untersuchungen über die Produkte der Umwandlung von Stärke durch verdünnte Säuren machte man die Erfahrung, dass neben dem Zucker eine gummiartige Substanz gebildet werde. Biot und Persoz, welche im Jahre 1844 die optischen Eigenschaften dieser Verbindung prüften, fanden, dass dieselbe im Gegensatz zu dem natürlichen Gummi in wässriger Lösung eine Ablenkung des polarisirten Strahles nach rechts hervorruft und gaben ihr in Folge davon den Namen Dextrin. Schon einige Jahre früher hatte Payen die Elementaranalyse ausgeführt und die Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$ ($C_6 H_{10} O_5$) für den Körper festgestellt.

Die Frage nach den weiteren Eigenschaften des Dextrins würde längst ihre Erledigung gefunden haben, wenn es nicht äusserst schwierig und umständlich wäre, diesen Körper von dem ihm stets anhängenden Zucker zu befreien, hierdurch aber ist es gekommen, dass man noch heute über diese Substanz der verschiedensten Ansicht ist, ja dass man eine ganze Reihe von differenten Dextrinen aufgestellt hat, deren Verschiedenheit lediglich auf das etwas abweichende Verhalten gegen Jodlösung und auf den grösseren oder geringeren Rückhalt an Traubenzucker zurückzuführen ist.

In der neuesten Zeit sind es unter vielen Anderen Nägeli, Brücke, Musculus und Gruber, O'Sulivan, Herzfeld, und Brown-Heron, welche diese Ansicht vertreten.

Musculus und Gruber nahmen z. B. folgende Körper als Umwandlungsprodukte der Stärke an.

1. Lösliche Stärke.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 218^0$.
   Reductionsvermögen $= +$ 6. (Traubenz. 100)
2. Erythrodextrin mit Jod roth.
3. Achroodextrin α Jod nicht gefärbt.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 210^0$.
   Reductionsvermögen = 12.
4. Achroodextrin β.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 190^0$.
   Reductionsvermögen = 12.

5. Achroodextrin γ.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 150^0$.
   Reductionsvermögen = 28.
6. Maltose.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 150^0$.
   Reductionsvermögen = 66.
7. Glycose.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 56^0$.
   Reductionsvermögen = 100.

Brown und Heron,[1]) welche bei ihrer ausgedehnten Untersuchung über die Verwandlungen der Stärke durch Malzdiastase sich gleichfalls sehr eingehend mit dem Dextrin beschäftigt haben, geben sogar a. a. O. S. 242 eine Hypothese, nach welcher nicht weniger als neun verschiedene Dextrine mit verschiedenen Rotations- und Reductionsvermögen möglich sind, sagen aber dann S. 243 wörtlich:

„Durch die ganze Reihe der mit Malzextract unter den verschiedenartigsten Umständen bewerkstelligten Stärkeverwandlungen sind die erzielten Ergebnisse stets mit der Hypothese vereinbar gewesen, dass die Wasserentziehung und Spaltung des löslichen Stärkemoleculs von der Erzeugung

1. eines krystallisirbaren Körpers, der Maltose, mit spec. Drehungsvermögen $(\alpha)\,j = 150^0$ und einem Kupferreductionsvermögen = 61 und

2. einer Reihe nicht krystallisirbarer Körper, Dextrine genannt, welche sämmtlich ein und dasselbe spec. Drehungsvermögen $(\alpha)j = 216^0$, aber kein Reductionsvermögen haben."

Nach Allem, was ich aus der Arbeit Brown und Heron's habe entnehmen können, sind sie bei ihren Berechnungen ausschliesslich dieser Hypothese gefolgt, und hoffe ich durch meine Versuche zu beweisen, dass bei der Verzuckerung der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure ein ganz ähnlicher Vorgang statt findet und dass man vorläufig am besten berathen ist, wenn man bei einem Dextrin bleibt und die übrigen so lange vollständig unberücksichtigt lässt,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 165 u. f.

bis sie sich als wirkliche chemische Individuen diesem einen an die Seite stellen dürfen.

Nach meiner Ueberzeugung ist es zunächst die Jodreaction, welche durch ihre verschiedenartige Wirkung so leicht zu der Annahme neuer Körper verleitet, noch viel mehr aber möchte ich, wie schon oben gesagt, der schwierigen Trennung des Zuckers, sei es nun Maltose oder Dextrose, die Hauptschuld an der Verwirrung dieser sonst einfachen Vorgänge zur Last legen.

Die Reindarstellung des Dextrins gelingt verhältnissmässig leicht, wenn man dafür sorgt, dass die Schwefelsäure möglichst verdünnt ist, und die Einwirkung derselben frühzeitig unterbrochen wird. So erhielt ich ein sehr reines Dextrin, welches mit Jod nur noch eine rothe Färbung gab, nachdem ich die wässrige Lösung B, welche bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Darstellung der „löslichen Stärke“ übrig geblieben war, der weiteren Behandlung unterzog.

Diese Lösung B gab mit Jodlösung eine tief braunrothe Färbung; nach längerer Ruhe setzte sich aus derselben noch ein weisser pulveriger Niederschlag ab, welcher leicht als „lösliche Stärke“ erkannt wurde; derselbe gab in wässriger Lösung mit Jod eine rothviolette Färbung, die davon abgegossene Flüssigkeit, welche das Dextrin enthielt, erzeugte mit Jod eine rein braune Färbung.

Diese Lösung zeigte schon jetzt keine Spur einer Einwirkung auf Fehling'sche Flüssigkeit; um aber eine möglichst vollständige Reinigung zu erzielen, wurde das Dextrin noch zweimal mit Alkohol aus seinen wässrigen Lösungen niedergeschlagen, und zwar wurde bei der ersten Fällung eine Fraction insofern vorgenommen, als, zur möglichst vollständigen Entfernung der löslichen Stärke, die beim ersten Zusatz des Alkohols fallenden Partikel für sich entfernt und dann erst der Rest auf reines Dextrin verarbeitet wurde.

Leider war die Menge der Substanz nicht sehr hoch bemessen, dennoch hatte ich ausreichendes Material, um die folgenden Eigenschaften festzustellen.

Das Dextrin, wie es nach dem Eindampfen der wässrigen

Lösung auf dem Wasserbade zurück bleibt, bildet eine zähe Masse, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum hart, glasartig und brüchig wird, so dass es leicht ist, den Körper zu einem zarten Pulver zu zerreiben[1]).

Reductionsvermögen.

Lässt man eine einprocentige wässrige Lösung von Dextrin in eine kochende Fehling'sche Lösung fliessen, indem man die von Allihn bei der Zuckerbestimmung gegebenen Bedingungen einhält, so erfolgt nicht die geringste Spur einer Ausscheidung, sondern die Flüssigkeit bleibt auch bei etwas längerem Kochen (circa 3—4 Minuten) vollständig klar.

Dextrin wirkt also auf Fehling'sche Flüssigkeit unter den gewöhnlich bei der Zuckerbestimmung vorgeschriebenen Bedingungen nicht ein!

Reaction gegen Jodlösung.

Mit wässriger Jodlösung erhielt ich in der Lösung des Dextrins im ersten Augenblick eine bräunlichrothe Färbung, welche jedoch sofort verschwand und erst nach wiederholtem Zusatz des Reagenz beständig blieb.

Dieselbe stand in gar keinem Verhältniss zu der Menge des angewendeten Dextrins, so dass ich keinen Anstand nehme, schon hier zu erklären, dass diese Färbung lediglich auf einen geringen Rest von „löslicher Stärke" zu schieben ist, welcher in dem Dextrin auf leicht erklärliche Art zurückgehalten wurde.

Man wird mir vielleicht entgegen halten, die Färbung mit Jod sei ja in diesem Falle bräunlichroth und nicht violett oder blau, wie ich es für die lösliche Stärke angegeben habe; wer sich aber je mit Untersuchungen über die Stärke und ihre Verwandlungsproducte beschäftigt hat, wird wissen, dass die Jodreaction in jeder Hinsicht unzuverlässig und wechselnd

---

[1]) Dextrin ist im Gegensatz zu der „löslichen Stärke", welche sich nur in heissem Wasser löst, sowohl in kaltem, als in heissem Wasser leicht löslich.

ist. Dieselbe hängt ungemein ab von der Dichte der Lösungen, der Art der Vorbereitung der Substanz und vielen anderen Nebenumständen. Ein schlagendes Beispiel hierfür ist folgendes: Herr Schulze erhielt seiner Zeit im chem.-techn. Laboratorium zu Braunschweig ein Dextrin mit Hülfe von Essigsäure aus Stärke[1]).

Dieses Dextrin hatte im Allgemeinen die Eigenschaften des eben beschriebenen, wenigstens erzeugte es in Fehling'scher Lösung nicht die geringste Aenderung und war auch sonst demselben sehr ähnlich; mit Jodlösung jedoch lieferte es in der wässrigen Lösung eine tief braunrothe Färbung.

Als dieses selbe Dextrin eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet war und einige Wochen gestanden hatte, war sein Verhalten gegen Jodlösung vollständig verändert, denn nunmehr ergab die wässrige Lösung eine tiefblaue bis violette Färbung.

Ich selbst habe im Laufe meiner fünfjährigen Untersuchungen über die Verwandlungen der Stärke sehr häufig Gelegenheit gehabt, die Wandelbarkeit in den Farbenerscheinungen der Jodreaction kennen zu lernen und werde noch einmal auf diesen Gegenstand zurück kommen.

Specifisches Gewicht.

Das spec. Gewicht der wässrigen Dextrinlösung konnte nur einmal bestimmt werden, weshalb der Werth jedenfalls durch spätere Versuche controlirt werden sollte.

3,714 Grm. Dextrin zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst. Spec. Gew. = 1,01411.

Hieraus ergiebt sich für 1proc. Lösungen ein spec. Gew. von 1,0038, somit der Factor: 38.[2])

Rotationsvermögen.

Das Rotationsvermögen des Dextrins fand ich dem von Brown und Heron a. a. O. S. 244 angegebenen Werthe

[1]) Die Arbeit ist wegen des erfolgten Eintritts des betr. Herrn in die Praxis leider bis heute nicht veröffentlicht.

[2]) Aus den später folgenden Verzuckerungsversuchen habe ich das spec. Gew. des Dextrins zu 1,0040 für 1 Grm. in 100 Ccm. und zwar übereinstimmend aus fünf verschiedenen Analysen abgeleitet.

$\alpha j = 216^0$ analog. Leider konnte ich auch hier nur wenige Bestimmungen ausführen, da es mir nicht möglich war, diese Versuche, welche von so hohem Interesse für die Frage der Verwandlung der Stärke sind, weiter durchzuführen, da sie erst kurz vor meinem Abgang in die Praxis begonnen wurden. Ich hoffe, dass sich vielleicht ein Chemiker findet. welcher das gewiss nicht ganz undankbare Studium des Dextrins und der „löslichen Stärke“ zu Ende führt.

Versuch 1. Neutrale Lösung. 3,714 Grm. Dextrin zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr = 20,8°
„ „ 200 „ = 41,6°.

Daraus berechnet sich:

$$\alpha j = \frac{20{,}8 \,.\, 0{,}384 \,.\, 100}{100 \,.\, 3{,}714}$$
$$(\alpha) j = 215{,}06^0.$$

1 Grm. Dextrin, in 100 Ccm. gelöst, erzeugt eine Ablenkung von 11,2° J.-C.

Versuch 2. Saure Lösung. Da es von Interesse war, zu wissen, ob verdünnte Säure irgend welchen Einfluss auf das optische Verhalten des Dextrins ausüben würde, so stellte ich mit dem Rest des mir zu Gebote stehenden Materials noch folgenden Versuch an:

1,064 Grm. Dextrin wurden in 0,4 proc. Schwefelsäure zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst.

a. Beobachtung gleich nach Auflösung:

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr = + 6° J.-C.
„ „ 200 „ = + 12° „

Daraus berechnet:

$$\alpha j = 216{,}5^0,$$

oder: 1 Grm. Dextrin in 100 Ccm. gelöst = 11,3° im 200 Mm.-Rohr von J.-C.

b. Beobachtung am folgenden Tage:

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr = 6,1°.
„ „ 200 „ = 12,2°.

Daraus berechnet:

$$\alpha j = 220{,}2^0.$$

oder: 1 Grm. Dextrin = 11,46° J.-C. im 200 Mm.-Rohr in 100 Ccm. gelöst.

Ob die Erhöhung des spec. Drehungsvermögens nun durch den Einfluss der verdünnten Säure erzeugt ist, oder ob das Rotationsvermögen des Dextrins gleich nach der Auflösung

schwächer ist und erst später steigt, habe ich nicht mehr entscheiden können. Jedenfalls wird es gerechtfertigt scheinen, wenn ich aus diesen Versuchen das optische Verhalten des Dextrins dahin zusammenfasse, dass die spec. Drehung dieses Körpers entsprechend den Beobachtungen von Brown und Heron $\alpha j = 216^0$ oder wie ich in Versuch 2 fand $\alpha j = 216{,}5^0$ beträgt und dass somit 1 Grm. Dextrin, in 100 Ccm. gelöst und im 200 Mm.-Rohr beobachtet, eine Ablenkung von $11{,}3^0$ J.C. hervorbringt.

Ich würde nicht daran gedacht haben, diese wenigen Versuche mit als Grundlage zu der später folgenden Erklärung des Verzuckerungsprocesses zu verwerthen, wenn ich nicht noch andre sichere Beweise für die Existenz solcher nicht reducirender Dextrine gehabt hätte.

Zunächst habe ich seiner Zeit circa 250 Grm. des eben beschriebenen, mit Hülfe verdünnter Schwefelsäure aus Stärke gewonnenen Körpers in Händen gehabt, dessen allgemeine Eigenschaften constatirt werden konnten, und welcher in diesen sowohl als namentlich aber auch in seiner vollständigen Wirkungslosigkeit auf Fehling'sche Flüssigkeit absolut mit dem von mir später dargestellten oben beschriebenen Dextrin correspondirte. Leider wurde dieser für mich kostbare Stoff durch eine Unvorsichtigkeit des betreffenden Laboranten, welcher ihn nach meinen Angaben dargestellt hatte, vollständig zerstört.

Ein weiterer Beweis wird dadurch geliefert, dass Herr Schulze seiner Zeit durch Behandeln von Stärke mit Essigsäure unter Druck ein Dextrin erhielt, welches sich von dem meinigen nur durch eine etwas stärkere Reaction gegen Jodlösung und durch ein schwächeres spec. Drehungsvermögen sowie geringeres spec. Gewicht unterschied. Dieses Dextrin war in kaltem und heissem Wasser löslich, gab mit Jodlösung zuerst eine braunrothe, nach dem Trocknen und Wiederauflösen eine blauviolette Färbung, hatte für 1 Grm. in 100 Ccm. bei $17{,}5^0$ gelöst ein spec. Gewicht 1,0362 (Factor 36,2) und eine spec. Drehung $\alpha(j) = 207{,}15^0$.

Mit Fehling'scher Lösung gab es auch beim Kochen nicht die geringste Ausscheidung von Kupferoxydul.

Die für das Dextrin eventuell wichtigen analytischen Elemente sind demnach folgende:

1. Fehling'sche Lösung wird durch Dextrinlösung unter den gewöhnlich bei Allihn's Methode herrschenden Bedingungen auch bei mehrere Minuten langem Kochen nicht reducirt.

2. Dextrin ist aus wässriger Lösung durch Alkohol ausfällbar.

3. Dextrin giebt mit Jodlösung keine Färbung.

4. Das spec. Gew. einer 10procent. Dextrinlösung ist gleich 1,038? (? 1,04) der Factor somit 38.

5. Das spec. Drehungsvermögen des Dextrins in neutraler wässriger Lösung ist $\alpha j = 216{,}5^0$ oder 1 Grm. zu 100 Ccm gelöst giebt, im 200 Mm.-Rohr im J.C. beobachtet, eine Ablenkung von $11{,}3^0$.

6. Das spec. Rotationsvermögen des Dextrins scheint in saurer Lösung höher zu sein, als in neutraler.

II. Theil. Studien über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentration auf Reisstärke.

Die nun folgende Versuchsreihe habe ich unternommen, nachdem durch eine Reihe von Vorversuchen die Ueberzeugung gereift war, dass wirklich brauchbare analytische Werthe nur unter stricter Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen hinsichtlich der Quantität des Ausgangsmateriales, der Untersuchungsmethode etc. zu erringen wären; ich war deshalb bestrebt, die nachfolgenden Einzelheiten so gut wie möglich inne zu halten.

Verzuckerungsversuche.

Die angewandte Stärke war Reisstärke; es wurde davon zu jedem Versuch genau 114,3 Grm. lufttrocken (= 100 Grm. reiner Stärke) abgewogen, mit Wasser angerührt und nach und nach in einen Kolben eingetragen, in welchem sich die ganze für jeden Einzelversuch nöthige Säuremenge, mit circa 500 Ccm. Wasser verdünnt, im Sieden befand. Sobald nach

vollendetem Eintragen die ganze Masse dünn flüssig war, wurde der Kolben vom Feuer genommen, abgekühlt, die auf 17,5° Ccm. gekühlte Lösung in eine Literflasche gebracht und das Ganze zu 1000 Ccm. aufgefüllt.

Diese Lösung, welche also genau 10 Grm. Stärke in 100 Ccm. und die für den jedesmaligen Versuch gewünschte Säuremenge erhielt, füllte ich nun in einen etwa 2 Liter fassenden Kolben, welcher an einem Rückflusskühler befestigt war und in einem Chlorzinkbade erhitzt wurde.

Der Kork des Kolbens hatte eine doppelte Durchbohrung, deren eine zur Befestigung des Kühlers diente während in der andern ein luftdicht schliessender Glasheber eingelassen wurde, welcher ermöglichte zu jeder beliebigen Zeit Proben aus dem Inneren des Kolbens zu entnehmen. Die erste Probe erfolgte stets gleich nach der Auflösung der Stärke, die übrigen Proben wurden nach den in den Tabellen angegebenen Kochzeiten entnommen. Die Beobachtungen der Ablenkung des polarisirten Strahles erfolgten im 200- oder 100 Mm.-Rohr des S.-V.-S. Apparates und wurden stets direct mit der sauren Flüssigkeit angestellt. Die Bestimmungen des Zuckers führte ich nach der alten Fehling'schen Methode aus, nachdem die Schwefelsäure vorher durch Natronhydrat neutralisirt, und die zu untersuchende Flüssigkeit genügend verdünnt war.

No. 7.

114,3 Grm. lufttr. Reisstärke = 100,0 Grm. absol. trockner Stärke mit 2,5 Grm. Schwefelsäure auf 1000 Ccm. gebracht und im Chlorzinkbade erhitzt = 0,25 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	+ 1 Stde.	108°	1,150	blauviolett	
2	+ 1 „	102,8	2,064	rothblau	
3	+ 1 „	98,4	2,884	roth	
4	+ 1 „	94,1	3,742	braun	
5	+ 1 „	87,0	4,634	gelb	
6	+ 1 „	82,8	5,364	farblos	
7	+ 1 „	77,0	6,248	Mit Alkohol weisse Fällung	
8	+ 1 „	71,8	6,754		
9	+ 1 „	66,4			
10	+ 1 „	62,6			
11	+ 1 „	55,6			

No. 12.

100 Grm. absol. trockner Stärke mit 2,5 Grm. conc. H_2SO_4 auf 1000 Ccm. gebracht = 0,25 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	3 Stdn.	106,8°	1,554	violettroth	
2	+ 1 Stde.	102,0	2,464	roth	
3	+ 1 „	97,0	—	braunroth	
4	+ 1 „	93,0	—	braun	
5	+ 1 „	86,1	4,63	gelb	
6	+ 1 „	82,8	5,36	—	
7	+ 1 „	77,0	6,25	Mit Alkohol starke Trüb., welche v. 6 an mehr u. mehr abnimmt	
8	+ 1 „	71,8	6,75		
9	+ 1 „	66,4			
10	+ 1 „	62,6			

No. 9.

114,3 Grm. Reisstärke = 100 Grm. absol. trockn. Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 3 Grm. Schwefelsäure 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung auf 1000 Ccm. gebracht = 0,3 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	ca. 2 St. z. Auflösg.	101,8°	1,66	violett	
2	+ 1 Stde.	98,0	2,50	schwächer	
3	+ 1 „	92,5	3,42	roth	
4	+ 1 „	88,0	4,16	braun	
5	+ 1 „	84,0	4,80	gelb	
6	+ 1 „	75,0	5,20	farblos	Zwischen 6 u. 8 zeigt sich dieselbe Constanz im Zuckergehalt wie in Vers. No. 8.
7	+ 1 „	72,0	5,21	Alkohol starke, allmählich nach 12 abnehmende Opalescenz	
8	+ 1 „	68,3	5,21		
9	+ 2 „	61,3	5,95		
10	+ 2 „	56,8	6,85		
11	+ 2 „	51,0	7,35		
12	+ 2 „	47,0	7,35		
13	+ 2 „	43,5	7,65		
14	+ 2 „	41,5	8,00		
15	+ 2 „	40,2	8,00		
16	+ 5 „	40,0	9,09		
	Sa. 28 Stdn.	Die mit $BaCO_3$ abgesättigte Lösung erstarrte nach wenigen Tagen zu einer teigigen Masse.			

No. 8.

114,3 Grm. Reisstärke = 100 Grm. reiner trockn. Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 3 Grm. Schwefelsäure 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt, dann auf 1000 Ccm. gebracht u. im Chlorzinkbade gekocht = 0,3 % H_2SO_4.

No.	Koch-dauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jod-reaction.	Bemerkungen.
1	2 Stdn.	99,0°	1,612	blauviolett	
2	+ 1 Std.	98,0	2,381	violett	Die Jodreaction verschwindet stets, wenn die letzten Trübungen b. Erkalten aufhören.
3	+ 1 „	94,0	2,941	roth	
4	+ 1 „	89,0	3,731	braun	
5	+ 1 „	85,0	4,386	gelb	
6	+ 1 „	80,0	5,21	farblos	Ob die beobachtete Constanz des Reduct.-Vermögens von 6—9 auf Ungenauigkeit in der Bestimmung oder vielleicht auf eine zu geringe Erhitzung der Lösg. zurückzuführen ist, habe ich nicht aufklären können.
7	+ 1 „	76,0	—	Alkohol starke Trübung.	
8	+ 1 „	74,0	—		
9	+ 1 „	70,0	—		
10	+ 1 „	65,0	?		
11	+ 1 „	60,0	?		
12	+ 6 „	46,6	75,5		

No. 10.

114,3 Grm. Reisstärke, entsprech. 100 Grm. reiner trockn. Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 8 Grm. Schwefelsäure erhitzt, bis Auflösung erfolgte, dann mit 1000 Ccm. verdünnt = 0,8 % H_2SO_4.

No.	Koch-dauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jod-reaction.	Bemerkungen.
1	+ 1 Std.	99,5°	1,923	rothbraun	
2	+ 1 „	85,0	4,00	braun	
3	+ 1 „	71,5	5,12	gelb	
4	+ 1 „	60,5	6,58	—	
5	+ 1 „	51,4	7,58		
6	+ 1 „	46,2	7,81		
7	+ 1 „	41,8	7,94		Von 11 an geräth die Zuckerbildung in's Stocken u. geht ebenso wie die Polarisation langsam rückwärts, ein weiterer Beweis für die schon früher (s. dies. Journ. [2] 25, 352) nachgewiesene Zersetzung der Dextrose durch verd. Schwefelsäure.
8	+ 1 „	38,5	8,20		
9	+ 1 „	36,0	9,09		
10	+ 1 „	35,5	9,26		
11	+ 1 „	34,5	9,43		
12	+ 1 „	34,0	9,43		
13	+ 1 „	34,0	9,43		
14	+ 1 „	32,0	9,26		
15	+ 2 „	32,0	8,92		
16	+ 5 „	30,0	8,9		
Sa.	20,5 Std.				

No. 11.

114,8 Grm. Reisstärke = 100 Grm. absol. trocken, mit 12 Grm. H_2SO_4 und 700 Ccm. Wasser erhitzt, dann nach Lösung auf 1000 Ccm. gebracht = 1,2 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	½ Std.	101,4°		violett	
2	+ 1 „	77,0		braun	
3	+ 1 „	57,0		—	
4	+ 1 „	45,4		—	Von Probe 5 an beginnt die Flüssigkeit sich zu bräunen, die Färbung wird zuletzt so stark, dass Probe 9 kaum zu beobachten war.
5	+ 2 „	36,2	9,0		
6	+ 2 „	35,2	9,43		
7	+ 1 „	34,0	9,43		
8	+ 1 „	32,8	nicht		
9	+ 2 „	32,8	bestimmt		

No. 13.

114,3 Grm. Reisstärke mit 700 Ccm. Wasser und 12 Grm. H_2SO_4 erhitzt und auf 1000 Ccm. gebracht = 1,2 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	ca. 1 Stde.	88,0°		dunkelgelb-braun	
2	+ 0,5 Stdn.	64,0		gelb	
3	+ 0,5 „	52,0		Alkohol von 3 abnehmende Opalescenz	
4	+ 0,5 „	45,6			
5	+ 1 „	37,6			
6	+ 1 „	34,8			
7	+ 5 „	32,0	10,4		

No. 14.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	ca. 1 Stde.	86,0°			
2	+ 1 „	60,0			
3	+ 1 „	50,1	8,20		
4	+ 1 „	37,9	9,40		
5	+ 1 „	36,3	9,61		
6	+ 1 „	32,0			
7	+ 4 „	32,0			

No. 19.

114,3 Grm. Reisstärke auf 1000 Ccm. mit 0,2 Grm. $H_2SO_4 = 1,2$ %.

No.	Koch-dauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jod-reaction.	Bemerkungen.
1	5,5 Stdn.	31,6°	9,61		Flüssigkeit tiefbraun.

No. 17.

114,8 Grm. Reisstärke = 100 Grm. trockner reiner Stärke + 16 Grm. H_2SO_4 auf 1000 Ccm. gebracht = 1,6 % H_2SO_4.

No.	Koch-dauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jod-reaction.	Bemerkungen.
1	1 Stde.	45,7°	8,9		
2	2 „	33,7	10,0		Flüssigkeit färbt sich stark braun.
3	0,5 „	32,0	—		
4	1 „	32,0	—		

No. 18.

114,3 Grm. Reisstärke + 1000 Ccm. + 20 Grm. $H_2SO_4 = 2,0$ % H_2SO_4.

No.	Koch-dauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jod-reaction.	Bemerkungen.
1	3 Stdn.	33,1°	10,3		
2	+1 „	31,8	—		Flüssigkeit tiefbraun.

No. 20.

114,3 Grm. Reisstärke + 20 Grm. $H_2SO_4 = 2,0$ %.

No.	Koch-dauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jod-reaction.	Bemerkungen.
1	3 Stdn.	32,5°	9,73		Flüssigkeit tiefbraun.

Die Versuchsreihe welche ich soeben beschrieben habe, giebt bei eingehender Analyse schon Resultate, welche für die Beurtheilung des Verlaufes der Verzuckerung von ungemeiner Wichtigkeit sind. Greifen wir zunächst die Jodreaction heraus, und sehen wir, wie die Einwirkungsdauer und Concentration der vorhandenen Säure auf die Reaction der wässrigen Jodlösung gegenüber den Umwandlungsproducten der Stärke von Einfluss sind, so erkennen wir: 1. dass der Uebergang der Färbungen in einander ein ganz allmähliger ist, 2. dass derselbe stets genau in derselben Reihenfolge auftritt und zwar aus tiefblau zu violett, rothviolett, roth, rothbraun braungelb, gelb in farblos, 3. Dass das vollständige Verschwinden sowie die einzelnen Farbentöne der Jodreaction nicht genau mit dem durch die Ablenkung des polarisirten

Strahls angezeigten Verzuckerungsgrade übereinstimmten, sondern gewissen Schwankungen unterworfen sind.

Ich bin durch die vielen Beobachtungen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, sowie namentlich auch durch die schon früher berichtete Eigenthümlichkeit der Lösungen der „löslichen Stärke“ zu dem Schluss gekommen, dass dieser letzte Körper es ganz allein ist, dem diese verschiedenen Färbungen mit Jod zuzuschreiben sind und dass die Art derselben lediglich von der Concentration, der Temperatur, der Menge des gleichzeitig vorhandenen Dextrins und der Höhe des Vertheilungsgrades d. h. immer von der physikalischen Beschaffenheit dieser Substanz in der untersuchten Lösung abhängen.

Werfen wir jetzt weiter die Frage auf: Welche Lehre ergiebt sich aus den beobachteten Veränderungen des Drehungsvermögens der gesammten Umwandlungsproducte im Vergleich zur Kochdauer und der Säuremenge?

Die Antwort wird leicht, wenn man einen Blick auf Tafel I wirft, welche die graphische Darstellung der besonders ausgedehnten Versuche enthält[1]).

Es ergiebt sich dann zur Evidenz:

1. Dass die Umwandlung der Stärke um so schneller fortschreitet, je hochprocentiger die angewandte Säure ist.

2. Dass mit Verdoppelung der Säuremenge auch die Umwandlung annähernd doppelt so schnell vor sich geht.

3. Dass die Umwandlung eine ganz allmählige ist, welche proportional der Zeit fortschreitet und nur gegen Ende des Processes mehr und mehr verzögert wird und dass somit die Annahme von Musculus, es trete eine bestimmte Spaltung des Stärkemoleküls ein, sobald die Jodreaction verschwunden ist (im Verhältniss von 2 Dextrin zu 1 Zucker), nicht richtig sein kann.

4. Dass die Umwandlung nach Maassgabe der beobachteten Ablenkung und bei Anwendung der über 0,5% liegenden

---

[1]) Man kann sich leicht davon überzeugen, dass auch die übrigen Versuche, welche ich, um die Uebersichtlichkeit nicht zu stören, fortgelassen habe, ganz ähnliche Curven ergeben.

Säuremenge, soweit fortzuschreiten scheint bis alles Dextrin in Zucker übergegangen ist, und bei längerem Kochen noch eine geringe weitere Abnahme des Drehungsvermögens erfolgt.

Der Schlusswinkel, welcher erreicht sein müsste, wenn alle Stärke in Dextrose übergegangen ist, beträgt 34,0° S.-V.-S., da ich es, wie aus den Angaben hervorgeht, mit einer Flüssigkeit zu thun hatte, die genau die aus 10 Grm. Stärke gebildeten Verwandlungsproducte, somit am Schluss 11,11 Grm. Grm. Zucker hätte enthalten müssen.[1])

Der Grund für das stets beobachtete weitere geringe Zurückgehen des Drehungswinkels bei lange fortgesetztem Kochen liegt in der eintretenden Zerstörung des fertig gebildeten Traubenzuckers.

Es erübrigt nun noch zu sehen, welche Schlüsse sich aus den ermittelten Zuckermengen herleiten.

Diese Bestimmungen, wie überhaupt die vorstehenden Versuche wurden zu einer Zeit ausgeführt, in welcher man von der Ungenauigkeit der Fehling'schen Zuckerbestimmungsmethode noch keine Ahnung hatte, die schönen Untersuchungen von Soxhlet und Allihn noch nicht bekannt waren. In Folge dessen sind die daraus abgeleiteten Zuckermengen nicht als absolute Werthe zu betrachten, sondern können nur annähernd richtig sein; soviel geht aber auch aus diesen Zahlen mit Sicherheit hervor,

dass 1. die Menge des entstandenen Zuckers annähernd in demselben Maasse zunimmt, als das spec. Ablenkungsvermögen der Lösung fällt,

2. dass die Zunahme der Zuckermenge eine ganz allmählige, langsam steigende ist, und dass auch hier der Eintritt einer plötzlichen Reaction, wie es Musculus will, nicht bemerkbar wird.

Das einzig Auffallende ist der eigenthümliche bei Versuch 8 und 9 (0,3 % H_2SO_4) beobachtete Stillstand der Verzuckerung auf 5,21 %, welcher sich bei den übrigen Versuchen nicht wieder zeigt, und welchen ich geneigt bin, auf eine Siede-

[1]) S. meine früher veröffentlichten Versuche, dies. Journ. 26, 324 und 25, 348.

verzögerung zurückzuführen. Es wäre sehr wünschenswerth, wenn dieser Punkt durch spätere Untersuchungen aufgehellt würde.

Ich hatte eine Zeitlang die Absicht, die eben besprochenen etwas mühseligen Versuche in ganz ähnlicher Weise, aber unter Anwendung der Allihn'schen Methode zu wiederholen, bin aber später von diesem Vorhaben zurückgekommen, nachdem ich mich überzeugt habe, dass die Versuche, welche Allihn[1]) seiner Zeit über die Verzuckerung angestellt hat, vollständig mit meinen Resultaten correspondiren, und diese so sorgfältig angestellten Experimente sich sehr gut für meinen Zweck der endgültigen sicheren Feststellung dieser bisher immer noch dunkeln Reaction verwerthen lassen.

Wenn man zum Beispiel die Tafel betrachtet, welche Allihn seiner Arbeit beigegeben hat, um die Verzuckerung bei 108° graphisch zu illustriren, so wird man in dem Verlauf dieser Curven, welche die in der Zeiteinheit gebildeten Zuckermengen angeben, mit meinen, die in der Zeiteinheit erfolgende Aenderung des optischen Verhaltens darstellenden Curven, eine vollständige Analogie erkennen.

Je geringer die Stärke der angewandten Säure ist, desto gerader verläuft die Curve hier wie dort, aber desto langsamer steigt sie.

Je stärker die Säure, um so steiler die Curve in der ersten Zeit der Kochdauer, hier wie dort allmählige Verzögerung bis zum Eintritt vollständigen Stillstandes.

Auch bei Allihn's Uuntersuchungen zeigt sich nicht ein einziges Mal ein Stillstand in der Reaction, ein bestimmtes Verhältniss der Zuckermenge, wie es den Forderungen von Musculus entspricht, tritt nie auf; immer stetig, von Stunde zu Stunde mehrte sich die Quantität der Dextrose gerade in demselben Maasse, wie das Drehungsvermögen in meinen Versuchen zurückging.

Aber ein wesentlicher Punkt ist es, welcher aus den Versuchen Allihn's noch ausserdem ganz bestimmt und hell hervorleuchtet und welcher mir über das Wesen des Ver-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 46.

zuckerungsprocesses ganz besonders helle Schlaglichter zu werfen scheint, der innige Zusammenhang der entstehenden Zuckerquantität mit der Menge der zur Anwendung kommenden Säure.

Die eine Beziehung, dass mit der Quantität der Säure die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Zuckers zunimmt, ist ja genügend festgestellt, dass aber die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Zuckers auch genau in dem Maasse für die Zeiteinheit zunimmt, als die Stärke der angewandten Schwefelsäure wächst, so zwar, dass z. B. eine doppelt so starke Säure in einer Stunde Kochdauer auch die doppelte Menge von Zucker erzeugt (natürlich nur im Anfange, bevor die Säure die durch die Gegenwart der grossen Zuckermenge bedingte Schwächung erleidet) ist erst besonders klar aus Allihn's Arbeit ersichtlich, da dieser durch seine exacte gewichtsanalytische Methode in den Stand gesetzt war, zuverlässige Resultate bei der Bestimmung der Dextrose zu erhalten. Diese regelmässige Steigerung der Zuckermenge in der Zeiteinheit der Kochdauer, mit der Zunahme der Concentration der Säure, liefert den Beweis, dass bei dem Abbau der Stärke der letzteren eine ganz bestimmte Rolle zugewiesen ist. Der Process hat mit einer Spaltung des Stärkemoleküls in Molekule Zucker und Dextrin nichts gemein, er besteht vielmehr in einer stufenweisen Umwandlung der löslichen Stärke und des Dextrins in Dextrose, wobei die Schwefelsäure die Vermittlerin spielt; sie ist als die Ueberträgerin des Wassers auf das Dextrinmolekül anzusehen, sie wirkt gewissermaassen wie bei den Aetherificirungsprocessen. Eine bestimmte Quantität Säure bindet (Gleichheit der Temperaturen vorausgesetzt) eine bestimmte Quantität Dextrin oder auch lösliche Stärke, überträgt an diese das Wasser, wird dann wieder activ und wiederholt die Uebertragung von neuem. Die doppelte Quantität Schwefelsäure bindet eine doppelt so grosse Menge Dextrin oder lösliche Stärke in derselben Zeit, führt also in der Zeiteinheit die doppelte Menge derselben in Zucker über.

Versinnlicht man sich den Vorgang durch Formeln, so würde er sich also folgendermaassen darstellen:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Dextrin, Lösl. Stärke}} + H_2SO_4 = \underbrace{SO_3 . C_6H_{12}O_6}_{\text{Zuckerschwefelsäure}}.$$

$$SO_3 . C_6H_{12}O_6 + H_2O = H_2SO_4 + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker}}.$$

Ob das hier angenommene Zwischenproduct, die Zuckerschwefelsäure, wirklich existirt, muss der Entscheidung späterer Untersuchungen überlassen bleiben; ich habe früher verschiedene Male geringe Mengen eines organischen, in Wasser löslichen Barytsalzes bei den Verzuckerungsversuchen gewonnen, doch war die Quantität desselben so gering, dass ich auf die weitere Untersuchung verzichten musste.

III. Theil. Untersuchung über den endgültigen Verlauf des Verzuckerungsprocesses.

Nach den Ergebnissen der im Abschnitt II beschriebenen Versuchsreihen ist die Hauptfrage, welche ich mir seiner Zeit gestellt hatte, also die Frage nach der Natur des Umwandlungsprocesses der Stärke, im Hinblick auf die Behauptungen von Musculus und Payen als gelöst zu betrachten, da die von letzterem vertheidigte Ansicht, soweit die Wirkung verdünnter Schwefelsäure in Betracht kommt, sicher richtig ist.

Unerledigt blieb jedoch eine Reihe von wichtigen Momenten, welche mich veranlassten, die Sache weiter zu verfolgen. Ich habe deshalb zuerst die im Theil I beschriebenen Versuche ausgeführt, welche mir dazu dienen sollten, die analytischen Elemente der einzelnen Substanzen, welche bei dem Verzuckerungsprocess in Frage kommen, kennen zu lernen, und bin dann zu den Versuchen übergegangen, welche ich nun folgen lasse. Diese haben den Zweck, aus den in den einzelnen Stadien des Verzuckerungsprocesses entnommenen Proben zu ersehen, welche Körper und in welcher Menge dieselben in jeder Phase vorhanden sind, um so ein in jeder Richtung klares Bild zu entwickeln.

Diese Versuche leiten sich ab von einem einzigen Grundversuch und zwar in folgender Weise:

130,72 Grm. Kartoffelstärke[1]), entsprechend genau 100 Grm. absolut reiner trockner Stärke wurden mit ca. 700 Ccm. Wasser und 4 Grm. reiner Schwefelsäure in einen Kolben gebracht, dieser in ein Salzbad gestellt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt.

Kochung No. I.

Nach $2^3/_4$stündigem Kochen wurde die Lösung aus dem Salzbade genommen, erkalten gelassen und auf 1 Liter bei 17,5° aufgefüllt, tüchtig durchgemischt, und nun die zur Analyse nöthige Probemenge gezogen.

Die Lösung, welche also genau 10 Grm. wasserfreier reiner Stärke in je 100 Ccm. ursprünglich enthielt, ergab Folgendes:

1) Mit Bleiessig starke Fällung } = lösliche Stärke.
2) Mit Jod tiefbraune Färbung }
3) Mit absolutem Alkohol entstand sehr starke Trübung = Dextrin und lösliche Stärke.
4) Fehling'sche Flüssigkeit wurde stark reducirt = Dextrose (und Maltose?).

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der Lösung + 0,4 % H_2SO_4 = 104,37 bei 17,5°
Ab für 0,4 „ „ = 0,25 „ 17,5°
104,12

Spec. Gew. = 1,0412.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = + 39,7° [2])
„ „ 200 „ „ „ = + 79,2°

---

[1]) Die benutzte Kartoffelstärke gehörte zu demselben Präparat, dessen Analyse ich oben beschrieben habe; dasselbe war in lufttrocknem Zustande in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt. Herr Pablo Larios wiederholte zwei Jahre später auf meinen Wunsch die Analyse und erhielt die von mir gefundenen Werthe bis auf 0,15 % genau.

[2]) Für alle Beobachtungen am Polariskop habe ich die Mittelwerthe aus je 6—10 Ablesungen genommen.

C. Reductionsvermögen.

Die Ermittelung des Reductionsvermögens geschah sowohl bei diesem Versuche, als auch bei den folgenden stets unter strenger Einhaltung derselben Bedingungen. Je 25 Ccm. der ursprünglichen Kochung wurden annähernd neutralisirt, dann auf 250 Ccm. verdünnt, so dass also stets eine Lösung mit zwischen 1—1,11 Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. zur Verfügung war. Die nach Allihn's Vorschrift bereitete Fehling'sche Lösung wurde dann zum Kochen erhitzt und in die kochende Flüssigkeit 25 Ccm. der Zuckerlösung plötzlich eingelassen. Sobald die Masse von Neuem zu sieden begann, bemerkte ich mir die Zeit und setzte das Kochen noch weitere vier Minuten fort. Den Niederschlag von Kupferoxydul sammelte ich auf dem Asbestfilter und behandelte ihn so, wie es Allihn angiebt.

Es kann vielleicht befremden, dass ich bei diesen Versuchen die Kochdauer so lang angenommen habe, der Grund hierzu lag darin, dass Soxhlet angiebt, die Maltose bedürfe zu der Entwicklung ihrer vollen Reductionskraft eine solche Zeitdauer, und es musste doch auf die Maltose entschieden Rücksicht genommen werden. Ausserdem aber gaben die stets nebenher laufenden Bestimmungen, bei welchen nur einmal aufgekocht war und dann direct das Kupferoxydul gesammelt wurde etc., stets so wenig abweichende Kupfermengen, dass ich die gefundenen Werthe ohne Weiteres mit den bei langer Kochdauer gefundenen zusammenstellen konnte und aus beiden die Mittelwerthe gezogen habe. Die in den Einzelversuchen angegebenen Kupfermengen sind die Mittel aus je vier besonderen Bestimmungen.

25 Ccm. der 10fach verdünnten Zuckerlösung I ergaben im Mittel 274 Mgrm. Cu = 142,2 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung I reduciren somit die 10,96 Grm. Kupfer entsprechende Oxydulmenge, äquivalent einem Gehalt von 5,688 Grm. Dextrose.

Kochung No. II.

Der Rest der Lösung von der ersten Kochung betrug 873,12 Grm., derselbe wurde in den Kolben zurückgebracht

und eine weitere Kochung im Salzbade von genau einer Stunde Dauer vorgenommen, die erkaltete Lösung nach diesem mit so viel Wasser versetzt, dass das oben angegebene Gewicht wiederhergestellt war, also die Concentration der Flüssigkeit hinsichtlich ihres ursprünglichen Stärkegehaltes sich nicht verändert hatte.

Die Lösung gab nun:

Mit Jodwasser keine Reaction = Abwesenheit v. lösl. Stärke.
Mit Alkohol absol. eine starke Fällung = Dextrin.
Mit Fehling'scher Lösung starke Ausscheidung von Cu_2O = Traubenzucker (und Maltose?).

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Flüssigkeit = 104,413 Grm.
Ab für 0,4 % Säure = 0,250 „
104,163

Spec. Gew. = 1,04163.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = + 35°.
„ „ 200 „ „ „ = + 70°.

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der verdünnten Lösung ergaben im Mittel 326 Mgrm. Cu = 170,9 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung II reduciren somit die 13,04 Grm. Kupfer entsprechende Oxydulmenge, äquivalent einem Gehalt von 6,836 Grm. Dextrose.

Kochung No. III.

Der Rest der Lösung von der Kochung II betrug 791,1 Grm., derselbe wurde eine Stunde lang weiter gekocht, dann das verdampfte Wasser genau ersetzt.

Mit absolutem Alkohol entstand eine starke Trübung = Dextrin.

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Lösung bei 17,5° = 104,42 Grm.
Ab für 0,4 % H_2SO_4 = 0,25 „
104,17

Spec. Gew. bei 17,5° = 1,0417.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 31,4°
" " 200 " " " = 62,7°

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der zehnfach verdünnten Lösung III ergaben im Mittel:

366 Mgrm. Cu = 193,4 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung III reduciren somit die 14,64 Grm. Cu entsprechende Oxydulmenge, entsprechend 7,736 Grm. Dextrose.

Kochung No. IV.

Der von der Kochung III bleibende Rest der Lösung betrug 730,45 Grm. und wurde eine Stunde lang weiter gekocht, dann das fehlende Wasser ergänzt.

Mit Alkohol entstand eine schwache Trübung = Dextrin.

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Lösung bei 17,5° = 104,424 Grm.
Ab für 0,4 % H_2SO_4 = 0,250 "
104,175

Spec. Gew. bei 17,5° = 1,04175.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 28,4°
" " 200 " " " = 56,7°

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der zehnfach verdünnten Lösung IV ergaben im Mittel:

391 Mgrm. Cu = 207,7 Mgrm. Zucker.

100 Ccm. der Kochung IV reduciren somit die 15,64 Grm. Cu entsprechende Oxydulmenge, correspondirend einem Gehalt von 8,308 Grm. Dextrose.

Kochung No. V.

637,35 Grm. der Lösung IV noch zwei Stunden lang weiter gekocht, dann das ursprüngliche Gewicht durch Zusatz von Wasser hergestellt.

Alkohol gab keine Fällung mehr. Dextrin?

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Flüssigkeit bei 17,5° = 104,442 Grm.
Ab für 0,40 % H_2SO_4 = 0,250 „

104,192

Spec. Gew. bei 17,5° = 1,04192.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 24,4°
„ „ 200 „ „ „ = 48,8°

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der zehnfach verdünnten Lösung V ergaben im Mittel:

433 Mgrm. Cu = 232,2 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung IV reduciren demnach die 17,32 Grm. Cu entsprechende Quantität Kupferoxydul oder enthalten eventuell 9,288 Grm. Dextrose.

Mit Kochung V habe ich die Versuche abgeschlossen, da eine weitere Fortsetzung keine genauen Resultate mehr erwarten liess, denn es ist bekannt[1]), dass der Traubenzucker durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren eine Zersetzung erleidet, welche namentlich das Reductionsvermögen beeinflusst.

Uebrigens habe ich die Kochung V noch dazu benutzt, um zu sehen, ob die Acidität der Flüssigkeit in irgend einer Weise während des siebenstündigen Erhitzens geändert war.

50 Ccm. der Lösung V verbrauchten zur Sättigung der Schwefelsäure 4,1 Ccm. einer Normal-Natronlauge, somit besass die Flüssigkeit einen Gehalt von 0,4018 Grm. H_2SO_4 in 100 Ccm. und ist also die Acidität absolut unverändert geblieben; ob dieselbe aber durch Schwefelsäure oder durch eine leicht zersetzbare organische Schwefelsäure hervorgebracht ist, müsste erst durch entscheidende Versuche constatirt werden.

---

[1]) S. meine Versuche, dies. Journ. [2] 25, 352, und auch Meissl, Allihn etc.

Es bleibt mir nun noch die schwierige Aufgabe, aus den eben beschriebenen Endversuchen die richtigen Schlüsse abzuleiten.

Diese Aufgabe wird dadurch ungemein erschwert, dass einige Forscher, so namentlich der durch die Wiederentdeckung der Maltose bekannte O'Sullivan, behaupten, durch Einwirkung sehr verdünnter anorganischer Säuren auf die Stärke würde im ersten Stadium der Verzuckerung Maltose erzeugt, welche erst später in Dextrose verwandelt würde. Obgleich nun bisher, soweit mir bekannt, noch Niemand Maltose auf diesem Wege abgeschieden hat, so war es doch selbstverständlich nothwendig, die besagte Ansicht zu berücksichtigen.

Man weiss nun aus den Untersuchungen von O'Sullivan, Brown und Heron, Merkel und Anderen mit Bestimmtheit, dass die Maltose durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure allmählich und vollständig in Dextrose verwandelt wird, es war also vorauszusehen, dass, wenn diese Zuckerart bei meinen Versuchen gebildet war, die Hauptmenge derselben in der Kochung I zu finden sein musste und diese also sich am besten eignen würde, um die eventuelle Gegenwart der Maltose zu constatiren.

Die analytischen Elemente der Maltose sind nach Früherem:

a) 1 Grm. wasserfr. Maltose, in 100 Ccm. gelöst, bewirkt eine Ablenkung von 8^0 in J.-C. (200 Mm.-Rohrl.).

b) 1 Grm. wasserfr. Maltose entspricht 1,13 Grm. Cu.

Die Kochung I ergab eine Ablenkung von $79{,}2^0$ im 200 Mm.-Rohr und ein Reductionsvermögen entsprechend 10,96 Grm. Kupfer für 100 Ccm. Lösung.

Berechnet man aus dieser gefundenen Cu-Menge die entsprechende Quantität Maltose:

$$1{,}13 \text{ Cu} : 1 \text{ Grm. Maltose} = 10{,}96 \text{ Cu} : x,$$

so ergiebt sich $x = 9{,}7$ Grm. Maltose und da 1 Grm. dieser Zuckerart in 100 Ccm. gelöst eine Ablenkung von $+ 8^0$ J.-C. (im 200 Mm.-Rohr) bewirkt, so würde sich die durch diese 9,7 Grm. Maltose hervorgebrachte Ablenkung zu $+ 77{,}6^0$ ergeben.

Der Gesammtgehalt der Kochung I betrug:

	10,668	Grm.,
davon ab	9,70	für Maltose
	0,968	

Es blieben also für Dextrin 0,968 Grm., eine Quantität, die gegenüber dem ungemein starken Niederschlag, welcher in der Lösung I mit absol. Alkohol entstand, sicher viel zu gering ist.

Ausserdem aber hatten diese 0,968 Grm. Dextrin für sich eine Ablenkung von $+ 10{,}9^0$ hervorgebracht und die Gesammtdrehung der Lösung I hätte bei dieser Annahme $77{,}6^0 + 10{,}9^0 = + 88{,}5^0$ betragen müssen, während dieselbe, wie oben bemerkt, nur zu $79{,}2^0$ beobachtet war.

Diese Fakta liefern den unzweifelhaften Beweis, dass die gleichzeitige Gegenwart von Maltose und Dextrin allein in der Flüssigkeit vollständig ausgeschlossen ist.

Es blieben nun noch zwei Möglichkeiten: 1) konnte die Flüssigkeit aus Dextrin, Maltose und Dextrose bestehen; 2) enthielt dieselbe eventuell nur Dextrin und Dextrose.

Wie die gleich folgenden Berechnungen der sämmtlichen Endversuche beweisen werden, herrscht für den Fall 2 die grösste Wahrscheinlichkeit; der Fall 1 lässt sich durch die bis jetzt bekannten analytischen Hülfsmittel nicht absolut wiederlegen, denn man kann eventuell aus den Versuchen die Gegenwart aller drei Stoffe in bestimmten Quantitäten nach Belieben berechnen, ich glaube jedoch so lange mit Berechtigung an dem Vorhandensein der Maltose zweifeln zu sollen, so lange dieselbe nicht aus den bei der Verzuckerung der Stärke mit Säuren (speciell Schwefelsäure) sich bildenden Produkten rein abgeschieden ist, und ist diese Abscheidung bisher stets von negativen Erfolg begleitet gewesen. Auch werden, wie schon bemerkt, die nun folgenden Berechnungen, welche unter der Annahme angestellt sind, dass Dextrin und Dextrose die einzigen Verwandlungsprodukte sind, die bei der Verzuckerung der Stärke mit Schwefelsäure gebildet werden, die Berechtigung dieser Annahme genügend bestätigen.

Bei der Ausführung der Berechnung dieser Versuche hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Flüssigkeiten sämmtlicher Kochungen eine mit der Zeitdauer des Erhitzens fortwährend steigende Menge von Umwandlungsprodukten (Dextrin und Zucker) enthalten müssen, welche aus je 10 Grm. reiner wasserfreier Stärke per 100 Ccm. Lösung gebildet sind und welche, wie ich früher bereits bewiesen habe, bei vollendeter Verzuckerung 11,11 Grm. Dextrose liefern würden.

Es leuchtet hiernach ein, dass der Gehalt der einzelnen untersuchten Lösungen an Trockensubstanz nicht constant ist, sondern dass er je nach der Dauer des Erhitzens zwischen 10—11,11 Grm. per 100 Ccm. schwanken muss.

Der Beweis hierfür wird schon durch das fortwährende Steigen des specifischen Gewichtes mit der Länge der Kochdauer geliefert.

Kochung	I	nach	2 Stunden	spec. Gew.	=	1,04120	bei	17,5°.
„	II	„	+ 1 Stunde	„ „	=	1,04163	„	„
„	III	„	+ 1 „	„ „	=	1,04170	„	„
„	IV	„	+ 1 „	„ „	=	1,04175	„	„
„	V	„	+ 2 „	„ „	=	1,04192	„	„

Es ist aus dem gegebenen Grunde nothwendig, für jeden Einzelversuch die Menge der Gesammttrockensubstanz in der Weise festzustellen, dass aus dem durch die Analyse ermittelten Zucker die zu der Bildung desselben verbrauchte Stärke berechnet wird, und dass man diese von der in den Versuch eingeführten Gesammtmenge der Stärke in Abzug bringt. Die Differenz ergiebt dann die Quantität des noch vorhandenen Dextrins.

Aus den nachfolgenden Details wird man leicht den Weg, welchen ich eingeschlagen habe, verfolgen können.

Kochung I. Gefunden: 5,688 Grm. Dextrose.
111,1 Grm. Dextrose : 100 Grm. Stärke = 5,688 : x.
x = 5,120 Grm. (in Zucker verwandelte Stärke).
10,00 — 5,120 = 4,980 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Lösung Kochung I enthalten somit:
5,688 Grm. Zucker
4,980 „ Dextrin

Gesammttrockengehalt = 10,668 Grm.

5,688 Grm. Dextrose = 17,4° J.-C. im 200 Mm.-Rohr.
4,980 „ Dextrin = 56,28° „ „ 200 „

73,68°

Durch den Versuch wurden gefunden: 79,20°
berechnet: 73,68°

Differenz: + 5,52° gefunden.

Man sieht hieraus wie aus allen folgenden Berechnungen, dass anch bei der Annahme, es werde bei der Verzuckerung der Stärke mit Schwefelsäure nur Dextrin und Dextrose, aber keine Maltose gebildet, die berechneten Zahlen mit den gefundenen nicht übereinstimmen und zwar sind die für die Ablenkung gefundenen Werthe regelmässig höher als die berechneten. Diese Anomalie wird aber aufgeklärt, wenn man das Verhalten des Dextrins in saurer Lösung mit demjenigen vergleicht, welches diese Substanz in neutralen Flüssigkeiten zeigt, man findet dann, dass in der sauren Lösung das spec. Rotationsvermögen derselben erhöht wird.

Diese Eigenschaften des Dextrins habe ich leider nur oberflächlich studiren können und darauf schon weiter oben hingewiesen. Es ist aus den dort gemachten Beobachtungen der Schluss zu ziehen, dass die Wirkung des Dextrins auf den polarisirten Strahl in neutralen Flüssigkeiten geringer ist als in sauren. Diese Thatsache kann somit zu der Erklärung der herrschenden Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung benutzt werden und zwar mit um so grösserer Sicherheit, als trotzdem die Mengen des in den einzelnen Versuchsflüssigkeiten enthaltenen Dextrins eine wechselnde ist, die Vermehrung der Rotationskraft sich doch in sehr engen Grenzen hält, sodass sie für 1 Grm. Dextrin in saurer Lösung im Mittel 1,4° beträgt.

Für Kochung I ergiebt sich dieser Betrag wie folgt:
Gefundene Gesammtdrehung = + 79,2° J.-C.
Ab für 5,688 Grm. Dextrose = + 17,4° „

Bleiben für 4,98 Grm. Dextrin + 61,8°
oder 1 Grm. Dextrin = 12,4° J.-C. im 200 Mm.-Rohr.

Kochung II. Gefunden 6,836 Grm. Dextrose.
111,1 : 100 = 6,836 : x = 6,16 Grm. verwandelter Stärke.
10,00 — 6,16 = 3,84 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Lösung von Kochung II enthalten somit:

6,836 Grm. Zucker
3,840 „ Dextrin
10,676 Grm. Gesammttrockensubst.

(3,6) 6,836 Grm. Dextrose = 20,92° im 200 Mm.-Rohr J.-C.
(11,3) 3,840 „ Dextrin = 43,39° „ 200 „ „
Berechn. Gesammtdrehung = 64,31° „ 200 „ „
Durch den Vers. gef. „ = 70,0° „ 200 „ „
Differenz: + 5,7° gefunden.

Berechnet man wie bei Kochung I die dem in der sauren Flüssigkeit befindlichen Dextrin zukommende Drehung, so ist dieselbe:

49,08° J.-C. für 3,84 Grm. Dextrin
oder 1 Grm. Dextrin = 12,7° im 200 Mm.-Rohr J.-C.

Kochung III. Gefunden 7,736 Grm. Zucker = 6,963 Grm. in Zucker verwandelter Stärke.

10 — 6,963 = 3,037 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Kochung III enthalten somit:

7,736 Grm. Dextrose
3,037 „ Dextrin
10,773 Grm. Gesammttrockensubstanz.

7,736 × 3,06° = 23,7° J.-C.
3,037 × 11,3° = 34,3° „
58,0° J.-C.

Gefunden 62,7°, berechnet 58°.
Differenz = + 4,7° gefunden.

Berechnet man, wie bei Kochung I, die dem Dextrin in saurer Lösung zukommende Drehung, so findet man:

3,037 Grm. Dextrin = 39,0° im 200 Mm.-R.
oder 1 „ „ = 12,5° „ 200 „

Kochung IV. Gefunden: 8,308 Grm. Zucker = 7,48 Grm. verbrauchter Stärke.

10,0 — 7,48 = 2,520 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Kochung IV enthalten somit:

8,308 Grm. Dextrose
2,520 „ Dextrin
10,828 Grm. Gesammttrockensubst.

8,308 × 3,06° = 25,42° J.-C.
2,520 × 11,3° = 28,48° „
53,90° J.-C.

Gefunden 56,7°, berechnet 53,9°.
Differenz + 4,7° gefunden.

Da 2,52 Grm. Dextrin in der Lösung = 31,28° J.-C., so hat 1 Grm. Dextrin = 12,4° Drehung hervorgebracht.

Kochung V. Gefunden 9,288 Grm. Dextrose = 8,36 Grm. verbrauchter Stärke.

10,0 — 8,36 = 1,64 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Kochung V enthalten somit:

9,288 Grm. Dextrose
1,640 „ Dextrin
10,928 Grm. Gesammttrockensubst.

$9,288 \times 3,06^0 = 28,42^0$ J.-C.
$1,640 \times 11,3^0 = 18,53^0$ „
$46,95^0$ J.-C.

Gefunden $48,8^0$, berechnet $46,95^0$.
Differenz + $1,85^0$ gefunden.

Hieraus berechnet sich, wie bei Kochung I, die Drehung für 1,64 Grm. Dextrin zu $20,38^0$, somit für 1 Grm. Dextrin zu $12,4^0$ im 200 Mm.-Rohr J.-C.

Ich hätte diese Versuchsreihe gern noch einmal wiederholt und wäre es namentlich von Interesse gewesen zu sehen, ob die Lösungen nach Entfernung der Säure ein verändertes spec. Rotationsvermögen erlangt hätten. Meine gänzlich veränderte Lebensstellung bietet aber wenig Aussicht dafür, dass ich mich je wieder im Gebiet der organischen Chemie liegenden Untersuchungen widmen werde, und so muss ich darauf verzichten, die noch nicht ganz aufgeklärten Thatsachen weiter zu verfolgen; dagegen werde ich gern bereit sein, Collegen, welche in der von mir angestrebten Richtung weiter arbeiten wollen, nach Möglichkeit zu fördern.

IV. Theil. Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren.

Die Verwandlung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure, welche ich lange Zeit eingehend studirt hatte, führte mich dazu, auch andre Säuren für diesen Process in Anwendung zu ziehen.

Dass die Mineralsäuren überhaupt sämmtlich im Stande sind, die Stärke in Zucker überzuführen, ist lange bekannt und haben mich früherer Zeit mit Salzsäure angestellte Versuche belehrt, dass der Verlauf der Reaktion bei Anwendung dieses Körpers mit den durch die verdünnte Schwefelsäure hervorgebrachten Einwirkungen identisch ist.

Die betreffenden Daten sind mir leider abhanden gekommen, sodass ich diese Behauptung nicht zahlenmässig belegen kann.

Mit der Reaction der Salpetersäure habe ich mich nicht beschäftigt und bin daher nicht im Stande, irgend welche Meinungsäusserung über diese in der vorliegenden Frage abzugeben. Dagegen habe ich einige Versuche angestellt, welche vielleicht dazu beitragen, die Kenntniss von der Umwandlung der Stärke durch organische Säuren zu erweitern und welche einige für die Arbeit über die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure erwünschte Bestätigungen bringen können.

Verzuckerung der Stärke durch Oxalsäure.

Versuch I. 100 Grm. krystall. Oxalsäure, 120,68 Grm. Reisstärke = 100 Grm. reiner wasserfreier Stärke und 700 Grm. Wasser wurden in einem Kolben 3 Stunden lang im siedenden Kochsalzbad erhitzt, dann die Flüssigkeit auf 1 Liter aufgefüllt.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des V.-S. = 37,0°.

Nach weiterem einstündigen Kochen:

$$\alpha = 34^0 \text{ V.-S.}$$

Versuch II. 100 Grm. krystall. Oxalsäure, 120,68 Grm. Reisstärke = 100 Grm. absolut trockener reiner Stärke und 700 Ccm. Wasser in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und dieser in ein siedendes Salzbad eingesetzt.

a) Nach einer Stunde die Flüssigkeit erkaltet, zum Liter aufgefüllt und filtrirt:

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr S.-V.-S. = 49,5°.

b) Nach weiterem 2stündigen Kochen und Ersatz des verdampften Wassers

Polarisation der sauern Lösung = 33,8°.

Die Lösung wurde mit Kreide abgesättigt, dann filtrirt.

Neutrale Lösung.

Specifisches Gewicht bei 17,5° = 1,03746.

Ablenkung des polarisirten Strahles in S.-V.-S. = +28,4°.

Reductionsvermögen.

25 Ccm. der 10fach verdünnten Lösung von b geben im Mittel von 3 Bestimmungen 430 Mgrm. Cu = 230,4 Grm.

Dextrose und 100 Ccm. von b enthalten somit 9,216 Grm. Dextrose.

Aus dem spec. Gewicht ermittelt sich mit Hülfe des Factors 38,1 die Trockensubstanz zu 9,83 Grm. Aus der optischen Wirkung mit Hülfe des Factors 3,06 zu 9,24 Grm. Da das spec. Gewicht durch Aufnahme von etwas Kalk aus der Kreide erhöht war, so ist die Bildung von reiner Dextrose ausser allem Zweifel!!

c) Die saure Flüssigkeit von b wurde noch 10 Stunden weiter gekocht, sie wurde tiefbraun, sodass eine directe Prüfung des optischen Verhaltens unmöglich wurde.

Mit Kreide abgesättigt, dann mit Kohle behandelt und filtrirt ergab dieselbe:

Spec. Gewicht = 1,0368.
Ablenkung im 200 Mm.-Rohr = 27,5° V.-S.

Reductionsvermögen.

Die auf $^1/_{10}$ verdünnte Lösung gab nach Allihn's Verfahren im Mittel 425 Mgrm. Cu = 227,5 Mgrm. Zucker und 100 Ccm. enthielten demnach 9,1 Grm. Dextrose.

Aus dem spec. Gewicht berechnet sich ein Gehalt an Trockensubstanz von 9,68 Grm.
Aus dem optischen Verhalten „ 8,95 „
„ „ Reductionsverm. „ 9,10 „

Es ist somit auch in der braunen Lösung hauptsächlich Dextrose enthalten.

Die Verzuckerung mit Oxalsäure bei Anwendung der gegebenen Mengenverhältnisse liefert also unter allen Umständen Dextrose, wofür ich noch einen weiteren Beweis dadurch bringen kann, dass sowohl Probe b als auch c nach dem Eindampfen zur Syrupsconsistenz in wenigen Tagen die charakteristischen Krystallformen des Traubenzuckerhydrats ansetzten.

Aus dem unter c angeführten Versuche lässt sich aber noch ein andrer sehr wichtiger Schluss ziehen.

Wie man ersieht, wurde die Kochung c sehr lange Zeit fortgesetzt und zwar 10 Stunden über die zur Verzuckerung nöthige Dauer von 3 Stunden, welche schon bei Ib erreicht

war, hinaus. Trotzdem aber ist die Zersetzung des Zuckers keine sehr bedeutende und steht im Hinblick auf die Menge der freien Säure nicht im annähernden Verhältniss mit der bei Anwendung selbst sehr verdünnter Schwefelsäure beobachteten Einwirkung. Der praktische Schluss, der sich aus dieser Thatsache ziehen lässt, ist somit der: „dass sich die Oxalsäure ausgezeichnet verwerthen lässt, um reinen Stärkezucker zu gewinnen!" Und in der That habe ich mit Hülfe dieser Säure mir in kurzer Zeit grosse Quantitäten chemisch reinen Traubenzuckers hergestellt, sodass ich diese Methode auf das Angelegentlichste empfehlen kann.

Bei dieser Gelegenheit ist mir noch ein andrer Punkt klar geworden, der meines Erachtens bis jetzt weder von den Theoretikern noch Praktikern genügend berücksichtigt wurde und den ich an dieser Stelle gleich mit erledigen will.

Bei den Verzuckerungsversuchen wird immer nur von der Concentration der Säure gesprochen, nie aber von der Concentration der Lösung hinsichtlich ihres Gehaltes an Stärkeverwandlungsprodukten. Hierdurch in der irrigen Meinung befangen, dass eine 20% Stärke haltende Lösung mit einer 10proc. Oxalsäure, wie ich sie im vorhergehenden Versuch benutzte, genau so schnell verzuckert werden müsste, als eine solche von 10% Stärkegehalt, kochte ich zur Darstellung reiner Dextrose 2000 Grm. Stärke mit 1000 Grm. Oxalsäure und der nöthigen Wassermenge drei Stunden lang auf offenem Feuer und erwartete, die Verzuckerung beendet zu finden. Als ich polarisirte, ergab sich jedoch die Gegenwart einer nicht unbedeutenden Menge Dextrin in der Flüssigkeit und ich musste die Kochung noch 3 volle Stunden fortsetzen, ehe ich vollständige Verzuckerung erreichte. Dass hier die höhere Temperatur des Salzbades fehlte, kann kaum eingewendet werden, denn bei dem hohen Zuckergehalt der Lösung war der Siedepunkt sicher schon um einige Grade herauf gerückt; nein, schon die Versuche mit der verdünnten Schwefelsäure weisen bestimmt darauf hin, dass eine gewisse Menge Säure in der Zeiteinheit im Stande ist, nur eine gewisse Menge Stärke zu verwandeln und muss also auch eine Verdoppelung der Stärkemenge

eine fast aequivalente Verlängerung der Kochdauer erfordern! Eine Thatsache, die für die Uebersetzung der theoretischen Resultate in die Praxis nicht genug hervorzuheben ist!

Verzuckerung der Stärke durch Citronensäure.

Bei diesem Versuch benutzte ich die Kartoffelstärke, deren Analyse ergeben hatte, dass 130,72 Grm. davon aequivalent 100 Grm. reiner absolut trockner Stärke sind. Die Citronensäurelösung war durch Auflösen von käuflicher reiner Citronensäure in Wasser hergestellt.

10 Ccm. davon sättigten 26,3 Ccm. Normallauge.

Die Lösung übte auf den polarisirten Strahl keine Wirkung aus.

Versuch III. 130,72 Grm. Kartoffelstärke = 100 Grm. reiner Stärke wurden mit 100 Ccm. der obigen Citronensäurelösung und circa 500 Ccm. Wasser 3 Stunden gekocht, die noch trübe Flüssigkeit auf 1000 Ccm. gebracht, dann filtrirt.

a) Spec. Gewicht bei 17,5°	1,0549
ab für Citronensäure	0,0140
	1,0409

Jodlösung giebt tiefrothbraune Färbung = Lösl. Stärke.

Fehling'sche Lösung wird stark reducirt = Dextrose (Maltose?)

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = +97,6°.

b) Die Lösung von Kochung a gewogen, 4 Stunden im Salzbad weiter gekocht und auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

Jodlösung gelb (Spur von löslicher Stärke).

Alkohol starker Niederschlag = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = +85,0°.

c) Die Lösung von b 8 Stunden weiter erhitzt.

Jodlösung keine Reaction.

Alkohol, starken Niederschlag = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = + 70,1°

d) Die Lösung von c weitere 8 Stunden gekocht.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = + 59,8°.

e) Die Flüssigkeit von d noch 6 Stunden gekocht, dann mit Blutkohle behandelt, filtrirt und erkaltet.

Spec. Gewicht b. 17,5° = 1,05583
ab für Citronensäure = 0,01400
1,04183

Alkohol giebt starke Trübung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. $\alpha = + 53{,}6$

Reductionsvermögen: 100 Ccm. abgesättigt und zu 1000 Ccm. verdünnt, je 25 Ccm. nach Allihn der Analyse unterworfen.

Gefunden im Mittel aus 3 Versuchen = 397 Mgrm. Cu = 211,2 Mgrm. Zucker.

100 Ccm. der Kochung e enthalten somit 8,448 Grm. Dextrose.

8,448 Grm. Dextrose entsprechen 7,604 verwandelte Stärke.

10,00 — 7,604 = 2,396 Grm. Dextrin.
8,448 Grm. Dextrose (× 3,06°) = 25,85° J.-C.
2,396 „ Dextrin (× 11,3°) = 27,08°
52,93° J.-C.

Gefunden 53,6°, berechnet 52,93° J.-C.
Differ. + 0,67° J.-C. gefunden.

f) Nach weiterem 12stündigen Kochen von e:
Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. = + 44,4°.

g) Nach weiterem 12stündigen Kochem von f:
Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. = + 39,6°.

h) Die Flüssigkeit von Kochung g noch 24 Stunden weiter gekocht.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr = + 34,8°.

Reductionsvermögen: 25 Ccm. der neutralisirten und 10fach verdünnten Lösung lieferten im Mittel von 4 Versuchen 464 Mgrm. Cu = 250,3 Mgrm. Zucker.

Somit enthielten 100 Ccm. Lösung 10,12 Grm. Dextrose.

Das spec. Gewicht der Lösung war etwas gefallen, es betrug nur noch 1,04066 (wahrscheinlich war bei irgend einem Versuch der Ersatz des verdampften Wassers etwas unvorsichtig geschehen).

Aus diesem spec. Gewicht berechnet sich mit Hülfe des Dextrosefactors 38,1 ein Trockengehalt von 10,67 Grm. per

100 Ccm. und die Flüssigkeit enthält somit fast nur Dextrose, gemengt mit geringen Quantitäten von Zersetzungsprodukten, welche sich schon durch die braune Färbung zu erkennen gaben (siehe unten die Darstellung reinster Dextrose aus III h).

Verzuckerung der Stärke mit Weinsäure.

Versuch IV. Die Weinsäurelösung wurde erhalten durch Auflösen von 20 Grm. reiner Handelswaare in 1000 Ccm. Wasser.

100 Ccm. dieser Lösung brauchten 27 Ccm. Normallauge.
100 „ hatten ein spec. Gewicht von 1,00895.

Die Lösung erzeugte im 200 Mm.-Rohr des J.-C. eine Ablenkung von + 1,70°.

a) 130,72 Grm. Kartoffelstärke, entsprechend 100 Grm. reiner wasserfreier Substanz wurden mit 20 Grm. Weinsäure und circa 600 Ccm. Wasser 3 Stunden im Salzbad wie üblich erhitzt, dann bei 17,5° auf 1000 Ccm. aufgefüllt.

Nach weiterem 6 stündigen Kochen wurde das verdampfte Wasser ersetzt und nun filtrirt.

Jodlösung erzeugt rothviolette Färbung = Lösl. Stärke.
Alkohol giebt sehr starke Fällung = Dextrin (lösl. Stärke).
Alkalische Kupferlösung wird stark reducirt = Dextrose (Maltose?).

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. = 110,4°
ab für Weinsäure 1,70°

Wahre Ablenkung = + 108,7°

b) Die gewogene Flüssigkeit von a 4 Stunden weiter gekocht.

Jodlösung braune Färbung = Lösl. Stärke.
Alkohol sehr starke Fällung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug der 1,7° für die Weinsäure = 93,70° J.-C.

c) Nach weiterem 8 stündigen Kochen von b:

Jodlösung keine Veränderung.
Alkohol sehr starke Fällung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug der 1,7° für Weinsäure = 73,5°.

d) Nach weiterem 8stündigen Kochen von c:
Alkohol giebt Fällung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug von 1,7° für Weinsäure = + 61,1° J.-C.

e) Die Lösung von d 8 Stunden weiter gekocht:
Alkohol starke Trübung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug von 1,7° für Weinsäure = + 50,1°.

Spec. Gewicht sauer = 1,0510 bei 17,5°
ab für Weinsäure = 0,00895
1,04205

Reductionsvermögen: 25 Ccm. der 10fach verdünnten Lösung gaben im Mittel 417 Mgrm. Cu = 222,8 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Lösung e enthalten somit 8,912 Grm. Dextrose.

8,912 Grm. Zucker sind aequivalent 8,021 Grm. Stärke. 10,00 − 8,021 = 1,979 Grm. Dextrin.

8,912 Grm. Dextrose (× 3,06) = + 27,27° J.-C.
1,879 Grm. Dextrin (× 11,3) = + 22,36° „
49,63° J.-C.

Gefunden 50,1°, berechnet 49,63° J.-C.
Differenz + 0,47° gefunden.

f) Nach weiterem 12stündigen Kochen der Lösung e:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr J.-C. nach Abzug von 1,7° = + 44,9°.

g) Nach weiterem 12stündigen Kochen von Flüssigkeit f:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr J.-C. nach Abzug von 1,7° = + 38,9°

h) Nach weiterem 24stündigen Kochen:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr J.-C. nach Abzug von 1,7° = + 37,5°.

i) Nach weiterem 14stündigen Kochen der Flüssigkeit h:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug von 1,7° = + 34,9°.

$$
\begin{array}{rr}
\text{Spec. Gewicht + Weinsäure} & = 1{,}05178 \\
\text{ab für} \quad " & = 0{,}00895 \\
\hline
 & 1{,}04283
\end{array}
$$

Daraus berechnete Trockensubstanz (38,1) = 11,24 Grm.

Reductionsvermögen: 20 Ccm. der Lösung i zu 250 Ccm. verdünnt, dann je 25 Ccm. verbraucht, ergaben im Mittel = 393 Mgrm. Cu = 208,8 Mgrm. Zucker oder 100 Ccm. der Lösung i enthielten:

10,44 Grm. Zucker.

Die Flüssigkeit war von Zersetzungsprodukten braun geworden, immerhin ergaben die Resultate, dass wieder der Hauptsache nach Dextrose neben geringen Mengen der durch das lange Kochen entstandenen caramelartigen Körper vorhanden ist.

Die eben besprochenen Reactionen zeigen zur Evidenz, dass auch die organischen Säuren bei genügend langer Kochdauer nichts weiter aus der Stärke erzeugen als Traubenzucker.

Für die Versuche mit Weinsäure und Citronensäure habe ich dieses Factum auch noch durch Abscheidung und Analyse des gewonnenen Zuckers unterstützt.

Die gemischten Flüssigkeiten von III h und IV i liessen nach der Behandlung mit Knochenkohle beim Eindampfen einen Syrup zurück, welcher vollständig zu den schönen wawellitartigen Krystallgruppen des Traubenzuckers erstarrte. Herr stud. Pablo Larios hatte die Freundlichkeit, dieselben nach meiner s. Z. angegebenen Methode zu analysiren, indem das spec. Gewicht, das optische Verhalten und das Verhalten gegen alkalische Kupferlösung geprüft wurde, und alle drei Versuchsarten ergaben das übereinstimmende Resultat, dass die untersuchte, durch Verzuckerung der Kartoffelstärke mit Weinsäure und Citronensäure erhaltene Dextrose chemisch rein war.

Die vorstehenden Untersuchungen liefern aber noch ein anderes sehr erfreuliches Resultat. Die Analyse der Kochungen III e und IV e zeigt zur Evidenz durch die nahe

Uebereinstimmung der Berechnung mit der Beobachtung, dass in diesem Stadium der Kochung der Stärke mit Weinsäure und Citronensäure keine andern Substanzen als Dextrin $\alpha j = + 216^0$ und Dextrose $\alpha j = + 58{,}68^0$ vorhanden sind und liefern somit eine sehr erwünschte Bestätigung der früheren Beobachtungen.

Um die Uebersicht zu erleichtern habe ich in Tafel II die Resultate der Verzuckerung mit Weinsäure und Citronensäure graphisch dargestellt und kann man aus dieser Darstellung sehr leicht ersehen, dass die organischen Säuren, selbst bei hoher Concentration, unendlich viel langsamer wirken, als die Schwefelsäure, dass aber auch bei ihnen gegen Ende des Processes eine Verzögerung eintritt, welche lediglich wieder von der Zerstörung eines Theiles des gebildeten Zuckers herrührt.

Werfen wir noch einen Blick zurück auf das ganze Versuchsfeld, überfliegen wir die einzelnen Specialangaben und suchen wir ein Bild zu gewinnen von dem Erreichten und von den Lücken, welche zurückblieben, so erhalten wir folgendes Resultat:

1) Die zur Erkennung und Bestimmung der Stärke, der Dextrose und der Maltose nothwendigen Daten sind vorhanden und stehen auf fester Grundlage.

2) Das Dextrin und die „lösliche Stärke" sind weiter zu untersuchen, da die für ihre sichere Charakterisirung unerlässlichen Merkmale nur durch wenige Versuche begründet werden konnten.

3) Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht als eine Spaltung des Moleküls in Zucker und Dextrin aufzufassen, wie Musculus seiner Zeit behauptet hat, sondern beruht, wie schon Payen feststellte, auf einer gradweisen Umwandlung. Nach den im Laufe der Arbeit gesammelten Erfahrungen stellt der Process sich so dar, dass die Wirkung der Schwefelsäure zuerst darauf hinausgeht, das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6 H_{10} O_5$ bestehende Stärkemolekül zunächst in die einfacher zusammengesetzte lösliche Stärke und dann in

das noch einfachere Dextrin überzuführen. Dieser Vorgang vollzieht sich ungemein schnell, so dass die zweite Phase des Processes, die Hydratisirung des entstandenen Dextrins, also die Zuckerbildung fast gleichzeitig ihren Anfang nimmt.

Da die Zuckerbildung sehr innig sowohl mit der Zeitdauer, als auch mit der Concentration der angewendeten Säure verknüpft ist, so zwar, dass die doppelte Säuremenge in der Zeiteinheit eine doppelte Menge von Dextrin in Zucker überführt, so hat man sich den Vorgang ganz ähnlich dem Aetherbildungsprocesse vorzustellen.

Die Schwefelsäure vereinigt sich mit einem bestimmten Theile des Dextrins, hydratisirt denselben und entlässt ihn wieder, um sich sofort wieder mit einer neuen Quantität Dextrin zu vereinigen, diese gleichfalls in Zucker zu verwandeln und so fort.

Verdoppelt man die Menge der Schwefelsäure, so geht der Process noch einmal so schnell, d. h. in der Zeiteinheit wird die doppelte Quantität des Dextrins in Zucker umgesetzt, verdoppelt man die Menge der Stärke, so wird der Process in demselben Maasse in die Länge gezogen, da nun die Arbeit, welche die Schwefelsäure zu bewältigen hat, noch einmal so gross geworden ist.

Vielleicht ist es völlig unnöthig, das Vorhandensein einer Zwischenstufe, der Aetherschwefelsäure entsprechend, anzunehmen, da ja der ganze Process bei genauer Betrachtung lediglich gewissermassen in einer langsamen Verbrennung unter Verlust von Energie besteht.

4) Die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärke gebildeten Körper sind der Reihenfolge nach:

a) Lösliche Stärke, b) Dextrin, c) Dextrose.

Die Bildung von Maltose ist nicht anzunehmen.

5) Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie sie durch anorganische Säuren herbeigeführt wird. Die organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken bedeutend schwächer, erzeugen aber keine andern Produkte als lösliche Stärke, Dextrin und Dextrose.

Die übrigen Resultate ergeben sich im Verlauf der Abhandlung und kann ich es wohl unterlassen, dieselben an dieser Stelle nochmals aufzuführen.

Zum Schluss möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass es gewiss auch von hohem praktischem Werthe sein würde, die in dieser Arbeit angewandte Untersuchungsmethode auf das Studium der Einwirkung der diastatischen Fermente auf die Stärke auszudehnen, wofür die Abhandlung von Brown und Heron schon sehr werthvolle Anhaltspunkte bietet. Ueberhaupt gebe ich nochmals der Hoffnung Ausdruck, dass sich recht bald ein Chemiker finden möge, der die von mir gezwungener Weise offen gelassenen Fragen einem sicheren Abschluss entgegenführt.

Ein Beitrag zur chemischen Statik;

von

Br. Lachowicz.

Bekanntlich sind die physikalischen Eigenschaften isomerer Verbindungen verschieden und ändern sich je nach der molekularen Struktur derselben, so, dass sie mit Recht als von der Art der Gruppirung der Atome im Molekül abhängig, angesehen werden. Obwohl nun unsere Constitutionsformeln und Atomverkettungen nicht den wirklichen Bau eines Moleküls auszudrücken vermögen und eigentlich nur unsere Interpretations-Schemata für gefundene Thatsachen sind, so sind sie doch verwendbar, um eine Erklärung für gewisse Regelmässigkeiten, respective Gesetzmässigkeiten, in den physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen abzugeben.

Ich übergehe hier alle Regelmässigkeiten, die man z. B. in homologen Reihen gefunden hat und in Zahlen auszudrücken

trachtete, die vielfach auf unrichtigem Wege gewonnen wurden,[1]) und will für jetzt in Folgendem nur die Beziehungen unter den isomeren Verbindungen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften so grosse Unterschiede zeigen, erörtern.

Es ist schon längst bekannt, dass von den metameren Verbindungen in der Fettreihe die tertiären niedriger, als die sekundären und diese niedriger, als die primären sieden. Unter den sekundären und tertiären Verbindungen aber giebt es mehrere, bei welchen die Erklärung des Unterschiedes in dem Siedepunkte durch die grössere oder mindere Anzahl der in ihnen enthaltenen Methylgruppen nicht zutrifft, wie z. B.

$$\text{Secundäre Amylchloride}\left\{\begin{array}{l} CH_3-\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}}H-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H-CH_2-CH_3 \end{array}\right.$$

$$\text{Tertiäre Hexane}\left\{\begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-CH_3 \\ CH_4-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3 \end{array}\right.$$

und doch muss es einen Grund geben, weshalb die eine Verbindung bei höherer, die andere bei niedrigerer Temperatur siedet, und voraussichtlich wird es eine und dieselbe Ursache sein, welche sowohl bei gesättigten, als ungesättigten Verbindungen den Siedepunkt erhöhet oder erniedrigt.

Wären wir gewohnt, mit den Constitutionsformeln die Moleküle im Raume und nicht in der Ebene uns vorzustellen, so könnte man die Stellung der einzelnen Atome oder Atomgruppen im Molekül geometrisch nach den analytischen Axen veranschaulichen, wodurch manche interessante Beziehung sich herausstellen würde. Die Strukturformeln in der Ebene geben nur ein Bild von der Reihenfolge, in welcher die ein-

---

[1]) **Lothar Meyer**, Die modernen Theorien d. Chemie. IV. Aufl. S. 274.

zelnen Kohlenstoffketten mit einander verbunden sind. Obgleich nun der stereoskopische Bau der Molekeln dabei nicht zum Vorschein kommt, so erhalten wir doch eine Vorstellung über die Vertheilung der einzelnen Theile innerhalb der Masse des Moleküls.

Da die isomeren Verbindungen, wie sie durch die Formeln dargestellt werden, nur durch die relative Stellung der einzelnen Atome oder Atomgruppen sich von einander unterscheiden, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass auch innerhalb der isomeren Moleküle die Massentheilchen an verschiedenen Stellen nicht gleichartig sind, wobei ich mit den Worten Masse und Massentheile das Produkt aus Volumen und Schwere verstehe.

Betrachten wir die Strukturformeln isomerer Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper, so finden wir, dass in diesen Verbindungen ein bestimmter Theil unveränderlich bleibt, während ein anderer Theil relativ zu dem unveränderlichen eine wechselnde Stellung einnimmt, wie z. B.

$$
\text{Heptane}\left\{\begin{array}{l}
\begin{array}{ccccccccc} CH_3 & & & & & & & & CH_3 \\ | & & & & & & & & | \\ CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 \end{array} \\[1ex]
\begin{array}{ccccccccc} CH_3 & & & & CH_3 & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ CH_2 & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \end{array} \\[1ex]
\begin{array}{ccccccccc} & & CH_3 & & CH_3 & & & & \\ & & | & & | & & & & \\ CH_3 & - & CH & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \end{array}
\end{array}\right.
$$

$$
\begin{array}{c}\text{Propylen-}\\\text{chloride}\end{array}\left\{\begin{array}{l}
\begin{array}{ccccc} Cl & & & & Cl \\ | & & & & | \\ CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 \end{array} \\[1ex]
\begin{array}{ccccc} Cl & & Cl & & \\ | & & | & & \\ CH_2 & - & CH & - & CH_3 \end{array}
\end{array}\right.
$$

$$
\text{Ketone}\left\{\begin{array}{l}
\begin{array}{ccccccccccc} CH_3 & - & C & - & CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 & - & CH_3 \\ & & \| & & & & & & & & \\ & & O & & & & & & & & \end{array} \\[1ex]
\begin{array}{ccccccccccc} CH_3 & - & CH_2 & - & C & - & CH_2 & - & CH_2 & - & CH_3 \\ & & & & \| & & & & & & \\ & & & & O & & & & & & \end{array}
\end{array}\right.
$$

$$
\begin{array}{c}\text{Zusammen-}\\\text{gesetzte}\\\text{Aether}\end{array}\left\{\begin{array}{l}
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3 \\
CH_3-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_3 \\
CH_3-CH_2-CH_2-CO-O-CH_2-CH_3
\end{array}\right.
$$

Amylene
$$\left\{\begin{array}{l} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}\underset{\textstyle H}{\overset{|}{CH_2}} \\ CH_3{-}CH_2{-}\underset{\textstyle H}{\overset{|}{CH}}{-}CH{=}CH_2 \end{array}\right.$$

Dichlor-propylene
$$\left\{\begin{array}{l} \underset{Cl}{\overset{|}{CH_2}}{-}\underset{H}{\overset{|}{C}}{=}\underset{Cl}{\overset{|}{CH}} \\ \underset{Cl}{\overset{|}{CH_2}}{-}\underset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}\underset{H}{\overset{|}{CH}} \end{array}\right.$$

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die isomeren Verbindungen sich nur durch die relative Stellung einzelner Atome oder Atomgruppen von einander unterscheiden, während der grössere Theil des Moleküls unverändert bleibt. Vergleichen wir die entsprechenden Siedetemperaturen und die wechselnde Stellung gewisser Atome oder Atomgruppen in den isomeren Verbindungen mit einander, so finden wir, dass je mehr Atome oder Atomgruppen sich in einem Punkt ansammeln und je mehr dieser Punkt gegen die geometrische Mitte des Moleküls[1]) verrückt ist, desto flüchtiger die Verbindung ist. Ferner ergiebt es sich, dass unter den isomeren Verbindungen, in welche ungleiche Seitenketten eingetreten sind, diejenigen niedriger sieden, in welchen relativ schwerere Gruppen, oder Atome, gegen die Mitte concentrirt sind[2]).

Da diese Regelmässigkeit bei allen Verbindungen, deren Siedetemperatur genau bestimmt wurde, stattfindet, so muss die wahre Ursache der verschiedenen Siedetemperaturen eben in dieser bestimmten Vertheilung der Masse eines Moleküls liegen. Die obigen Sätze werden durch folgende Zusammenstellung begründet:

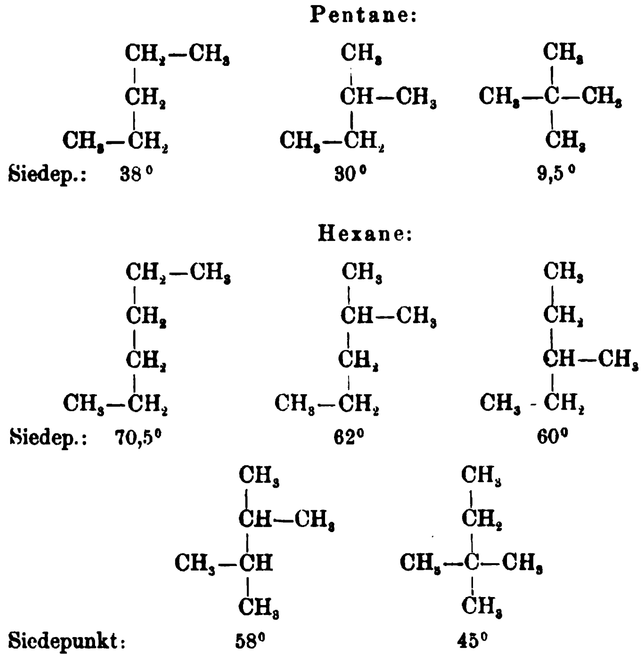
Gesättigte Verbindungen.

So finden wir unter den Kohlenwasserstoffen:

---

[1]) Dessen Bild die Formel vorstellt.

[2]) Obgleich die Siedetemperaturen der Verbindungen nicht als Maass ihrer Flüchtigkeit angesehen werden können, so lassen sie sich dennoch hier, wo es sich nur um die grössere oder geringere Flüchtigkeit im Allgemeinen handelt, ganz gut verwerthen.



Von den höheren Kohlenwasserstoffen sind sowohl die einzelnen Glieder als auch ihre Siedepunkte nur wenig bekannt. Nach dem obigen Princip lässt sich die höhere oder niedrigere Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe aller Glieder der Reihe annähernd im Voraus bestimmen, wenn man nur sorgt, immer dieselben Haupt- und Seitenketten zu vergleichen.

Dieselbe Regelmässigkeit existirt auch bei den Derivaten der Kohlenwasserstoffe, in welchen die Seitenketten, entweder Atome, wie Cl, Br, J, oder Atomgruppen, OH, CO_2H, SH, CN, NH_2 enthalten sind. So z. B. können Derivate des Pentans in acht isomeren Formen vorkommen:

1. $CH_2—x$ | CH_2 | CH_2 | $CH_3—CH_2$

2. $CH_2—x$ | CH_2 | $CH_3—CH$ | CH_3

3. $CH_2—x$ | $CH_3—CH$ | CH_2 | CH_3

4. CH_3 | $CH—x$ | CH_2 | $CH_3—CH_2$

$$
\begin{array}{cccc}
5. & 6. & 7. & 8. \\
\begin{array}{rl}
 & CH_3 \\
 & CH_2 \\
 & | \\
 & CH{-}x \\
 & | \\
CH_3{-} & CH_2
\end{array}
&
\begin{array}{rl}
 & CH_3 \\
 & | \\
 & CH{-}x \\
 & | \\
CH_3{-} & CH \\
 & | \\
 & CH_3
\end{array}
&
\begin{array}{rcl}
 & CH_2{-}x & \\
 & | & \\
CH_3{-} & C & {-}CH_3 \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
&
\begin{array}{rcl}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
CH_3{-} & C & {-}x \\
 & | & \\
 & CH_2 & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\end{array}
$$

Die vorstehenden Formeln der Verbindungen sind in der Weise aufgestellt, dass jede folgende eine Verbindung repräsentirt, die niedriger siedet. In jeder folgenden Formel rücken die Seitenketten mehr gegen die Mitte des Moleküls. Die Verbindungen 7 und 8 können auch auf folgende Weise geschrieben werden:

$$
\begin{array}{rcl}
 & CH_2{-}x & \\
 & | & \\
CH_3{-} & C & {-}CH_3 \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{rcl}
 & CH_2{-}CH_3 & \\
 & | & \\
CH_3{-} & C & {-}x \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
$$

indem man in beiden dieselbe Hauptkette annahm. Hier, wie auch bei anderen Verbindungen zeigt es sich, dass die relativ schwerere Seitenkette, gegen die Mitte des Moleküls, oder gegen den Schwerpunkt desselben vorrückend, die Siedetemperatur mehr erniedrigt, als die Seitenkette, deren Masse leichter ist, wie z. B. bei den Verbindungen 2 und 4.

Setzt man für X die Werthe OH, Cl, Br, J, NH_2, CO_2H, CN, so erhält man Verbindungen von dem Siedepunkte:

Verbindung.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$C_5H_{11}OH$	187°	130°	128°	118,5°	116,5°	112,5°	—	102,5°
$C_5H_{11}J$	155,4°	147°	144,5°	144,5°	145°	137°	—	128,5°
$C_5H_{11}NH_2$	—	95°	—	—	—	—	—	77,5°
$C_5H_{11}CO_2H$	205°	199,5°	—	193°	190°	—	—	187°
$C_5H_{11}CN$	—	155°	—	—	—	—	—	129°

Dasselbe Gesetz gilt auch für andere Alkohole, Säuren und deren Derivate. Es besteht hier die gleiche Regelmässigkeit.

Unter den mehratomigen Alkoholen und deren Derivaten giebt es nur wenige, wo die Regelmässigkeit in dem Siedepunkte nachgewiesen werden kann; namentlich aus dem einfachen Grunde, weil sie entweder nicht flüchtig sind, oder

beim Sieden eine partielle Zerstörung erleiden. Die gleiche Ursache aber, welche bei den oben genannten Verbindungen die Flüchtigkeit beeinflusst, kommt auch hier deutlich zum Vorschein:

Dichlor- und Dibrompropane:

CH_2-Cl	CH_3	CH_3	CH_2-Br	CH_3	CH_3
CH_2	$CH-Cl$	$Cl-C-Cl$	CH_2	$CH-Br$	$Br-C-Br$
CH_2-Cl	CH_2-Cl	CH_3	CH_2-Br	CH_2-Br	CH_3
Siedepunkt: 117°	98°	69,7°	162°	142°	115°

		Siedepunkt.
Propylen-glykole	$OH \quad H \quad OH$ $CH_2-CH-CH_2$	212°
	$H \quad OH \quad OH$ $CH_2-CH-CH_2$	188,5°
Butylen-glykole	$OH \quad H$ $CH_3-CH-CH-CH_2-OH$	203,5°
	$H \quad OH$ $CH_3-CH-CH-CH_2-OH$	191,5°
	OH CH_2-C-CH_2-OH $CH_3 \quad H$	191,5°
	OH CH_2-C-CH_2-OH $H \quad CH_3$	177°

Da die Massentheile in der Masse des Moleküls ungleichartig sind, und die Masse das Produkt aus Volumen und Schwere ist, — andererseits aber die Volumina für die Massentheile, d. h. hier für Atome oder Atomgruppen, als gleich angenommen werden können, so unterscheiden sich die Massentheile von einander nur durch die Schwere, oder Dichte, welche hier relativ in der Summa der Atomgewichte einer Atomgruppe besteht. Je mehr dann oder je dichtere Massentheile nach einem Punkt des Moleküls concentrirt sind

und je mehr dieser Punkt nach der Mitte des Moleküls rückt, desto flüchtiger werden die Verbindungen.[1]) Um diese ungleichartigen Massentheile vorzustellen, kann man den Formeln auch folgende Form geben:

Amyljodide:			Hexane:		
	CH_2J	CH_3		CH_3	CH_3
	|	|		|	|
	CH_2	CHJ		C_2H_4	CH_2
	|	|		|	|
	C_2H_4	CH_2		CH_2	C_2H_4
	|	|		|	|
	CH_3	C_2H_5		CH_2	CH_2
				|	|
				CH_3	CH_3
Siedepunkt:	147°	144,5°		62°	60°

Es giebt eine ganze Gruppe sauerstoffhaltiger Verbindungen, durch deren Vergleich schon A. Naumann[2]) erkannte, dass je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Struktur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger der Siedepunkt liegt. Die Aenderung der Flüchtigkeit bei dieser Gruppe der Verbindungen, zu welcher man auch Ketone und Aldehyde rechnen muss, erfolgt nach demselben Gesetz, welchem alle anderen Verbindungen folgen.

Die nachstehenden Gruppen metamerer Verbindungen liefern hierfür hinreichende Belege:

Gemischte Aether:	Siedepunkt.
{ $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$	49°—52°
{ $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	35°
{ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	91,7°
{ $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$	85,5°
{ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-O-CH_3$	92°
{ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-O-CH_2-CH_3$	79°

und andere.

---

[1]) Es ist leicht einzusehen, dass am flüchtigsten diejenigen Verbindungen sein müssen, bei welcher die meisten und dichtesten Massentheile in dem Schwerpunkt des Moleküls, welches zugleich die geometrische Mitte desselben ist, concentrirt sind.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, 206.

Ketone:	Siedepunkt.
$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3$	103°
$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$	101°
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	127°
$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	123°
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	155,5°
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	144°
$CH_3-CO-CH_2-CH(H)-CH_2(CH_3)$	127°
$CH_3-CO-CH_2-CH(CH_3)-CH_2(H)$	114°
und andere.	

Aldehyde:	
$CH_2(COH)-CH(H)-CH_2-CH_3$	102°
$CH_2(H)-CH(COH)-CH_2-CH_3$	85°
und andere.	

Zusammengesetzte Aether:	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$	124,30° [1]
$CH_3-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_3$	122,44°
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-O-CH_2-CH_3$	121,07°
$CH_3-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	145,99°
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-CH_3$	143,42°
und andere.	

Die Ursache dieser Regelmässigkeit liegt aber nicht in der Eigenschaft des Sauerstoffatoms selbst, eben so wenig auch in der Möglichkeit einer grösseren Annäherung der Gasmoleküle, wodurch die häufigere, wechselseitige Berührung der gleichartigen Atome bedingt werde, wie das Naumann früher annahm, sondern in der Masse des Sauerstoffatoms,

[1]) Die angegebenen Siedetemperaturen der zusammengesetzten Aether wurden von Linnemann mit grosser Genauigkeit bestimmt Ann. Chem. Pharm. 162, 42.

die ein Theil von der ganzen Molekülmasse ausmacht. Eben in der Vertheilung der Masse kann man die Erklärung finden, weshalb bei den oben angeführten zusammengesetzten Aethern, von dem Siedepunkte 122,44° und 121,07°, der Einfluss des Heranrückens des an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms bedeutender ist, als der Einfluss des Sauerstoffatoms, welches in der Atomkette selbst liegt. Die Masse des Sauerstoffatoms selbst ist kleiner als die der Gruppe CO, deshalb übt die letzte einen grösseren Einfluss auf die Flüchtigkeit der Verbindung aus. Die Erniedrigung der Siedetemperatur ist also nicht die Folge einer mehr gleichmässigen Gruppirung der Atome um das Sauerstoffatom herum, denn wenn die Masse des Sauerstoffatoms, welches ein Glied der Atomkette bildet, oder wenn die Masse der Gruppe CO kleiner wäre, als die anderer Massentheile des Moleküls, also als die Gruppen CH_2, CH_3, dann würde das Sauerstoffatom durch Heranrücken nach der Mitte einen entgegengesetzten Einfluss ausüben müssen.

Der Satz, dass bei analoger Atomverkettung isomere Substanzen gleichen Molekulargewichtes auch nahezu gleiche Siedepunkte besitzen[1]), hat nur einen relativen Werth und kann sich nur auf solche isomere Verbindungen beziehen, bei welchen auch die Vertheilung der Masse ihrer Moleküle nahezu gleich ist, wie z. B. bei den oben angeführten zusammengesetzten Aethern. Alle anderen, aber isomeren Verbindungen, vom gleichen Molekulargewicht, welche schon angeführt wurden, zeigen in ihren Siedepunkten desto grösseren Unterschied, je grösser der Unterschied unter den Massentheilen ihrer Moleküle ist, wie z. B. Alkohole, Säuren, Ketone. . . .

Ungesättigte Verbindungen.

Aehnlich wie bei den gesättigten Verbindungen, wiederholt sich auch bei den ungesättigten die gleiche Gesetzmässigkeit. Je mehr Atome oder Atomgruppen und je dichtere Gruppen nach der Mitte der Kohlenstoffkette con-

---

[1]) Die modernen Theorien d. Chem., v. Loth. Meyer, IV. Aufl. S. 275.

centrirt sind, desto flüchtiger werden die Verbindungen. Allerdings liegen einige Angaben vor, welche von diesem Gesetze scheinbar abweichen, wie z. B.:

	Amylene:		Hexylene:	
	$CH_2{-}CH_3$	CH_3	$CH_2{-}CH_3$	CH_3
	|	|	|	|
	CH	$C{-}CH_3$	CH_2	$C{-}CH_3$
	‖	‖	|	‖
	CH	CH	CH	$C{-}CH_3$
	|	|	‖	|
	CH_3	CH_3	CH	CH_3
			|	
			CH_3	
Siedepunkt:	36°	36°—38°	67°	73°

Bedenkt man aber, wie schwer diese Körper in reinem Zustande zu erhalten sind und dass die Angaben verschiedener Autoren über ihre Siedepunkte nicht übereinstimmen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass diese Ausnahmen in Wirklichkeit nicht bestehen, und sobald die Siedetemperaturen dieser Körper in reinem Zustande bekannt sein werden, die Allgemeingiltigkeit des Gesetzes sich bestätigen wird. Namentlich hier, bei den ungesättigten Verbindungen, wo zwei metamere Körper nur durch die verschiedene Lage eines einzelnen Wasserstoffatoms sich unterscheiden und folglich ihre Siedetemperaturen nahe bei einander liegen müssen, wäre absolute Reinheit der zur Bestimmung der Siedepunkte verwendeten Präparate erforderlich.

Abgesehen von diesen scheinbaren Unregelmässigkeiten verhalten sich alle ungesättigte Verbindungen, deren Siedetemperaturen zuverlässig bestimmt wurden, in gleicher Weise, wie die gesättigten, d. h. ihre Flüchtigkeit ist von einer bestimmten Vertheilung der Massentheile im Molekül abhängig z. B.:

Chlorpropylene:		Amylene:		Propylacetylene:	
CH_3	CH_3	$CH_2{-}CH_3$	CH_3	$CH_2{-}CH_3$	CH_3
|	|	|	|	|	|
CH	CCl	CH	$CH{-}CH_3$	CH_2	$CH{-}CH_3$
‖	|	‖	|	|	|
$CHCl$	CH_2	CH	CH	C	C
		|	‖	⦀	⦀
		CH_3	CH_2	CH	CH
Sdp.: 35—36°	23°	36°	21,3°	48—49°	28—29°

Alkohole:

$$\begin{array}{ll} \begin{array}{l} CH_3-\underset{|}{C}H-OH \\ \quad\;\; CH_2 \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\; CH \\ \quad\;\;\; \| \\ \quad\;\; CH_2 \end{array} & \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \end{array}$$

Siedepunkt: 138—139° 119,5°

$$\alpha\text{-Crotonsäure} \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH=CH-CO-OH \end{array} \right. \qquad \text{Siedep.: } 185°$$

$$\text{Methacrylsäure} \left\{ \begin{array}{l} CH_2=C-CO-OH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; CH_3 \end{array} \right. \qquad \text{„} \quad 160{,}5°$$

$$\begin{array}{l} \text{Dichlor-} \\ \text{propylene} \end{array} \left\{ \begin{array}{llll} Cl & Cl & Cl & Cl \\ | & | & | & | \\ CH--H & C=CH-H & CH-Cl & C=CH-Cl \\ | & | & | & | \\ CH=CH-Cl & CH_2-Cl & CH=CH-H & CH_2-H \end{array} \right.$$

Siedepunkt: 106° 94° 84° 75°

u. a. m.

Unter den ungesättigten Verbindungen giebt es noch solche, welche nicht durch die verschiedene Lage der Seitenketten von verschiedener Masse sich von einander unterscheiden, sondern deren Verschiedenheit nur durch die verschiedene Lage der doppelten oder dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette bedingt ist, wie z. B.

$$CH_3-CH=CH-CH_3$$
$$CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

Wenn die grössere Flüchtigkeit einer Verbindung von der grösseren Concentration der Masse eines Moleküls nach der Mitte zu abhängig ist, so sollte auch von den zwei vorstehenden Verbindungen diejenige flüchtiger sein, deren Masse mehr nach der Mitte concentrirt ist. Die Aenderung in der Vertheilung kann hier nur durch ein Wasserstoffatom bewirkt werden, während alle anderen Atomgruppen unverändert bleiben. Gerade deshalb aber tritt dies Gesetz bei keiner Gruppe von Verbindungen deutlicher hervor, als bei dieser. Die nachstehenden leicht zu vermehrenden Beispiele sollen beweisen, dass selbst ein Wasserstoffatom nach der

Mitte der Verbindung vorrückend, denselben, eingangs ausgesprochenen Einfluss in Bezug auf die Flüchtigkeit ausübt:

Butylene	$\underset{H}{CH_2}-CH=CH-\underset{H}{CH_2}$	Siedep.	$+ 3^0$
	$CH_2=CH-\underset{H}{CH}-\underset{H}{CH_2}$	„	$- 5^0$
Amylene	$\underset{H}{CH_2}-\underset{CH_3}{C}=CH-CH_3$	„	35^0
	$CH_2=\underset{CH_3}{C}-\underset{H}{CH}-CH_3$	„	25^0
	$CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH-\overset{H}{CH_2}$	„	35^0
	$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-CH=CH_2$	„	$21,3^0$
Crotonsäuren	$\underset{H}{CH_2}-CH=CH-CO-OH$	„	185^0 (corr.)
	$CH_2=CH-\underset{H}{CH}-CO-OH$	„	$171,9^0$(corr.)
Chlor-crotonsäuren	$\underset{H}{CH_2}-CCl=CH-CO-OH$	„	208^0
	$CH_2=CCl-\underset{H}{CH}-CO-OH$	„	$194,8^0$(corr.)

Betrachtet man auf diese Weise die Verschiedenheit in der Lage der Atome und Atomgruppen, und vergleicht gleichzeitig die Siedetemperaturen, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass die Flüchtigkeit der Verbindungen von der Vertheilung der Masse ihrer Moleküle im Raume abhängt. Ich glaube deshalb, dass die Annahme folgenden Satzes berechtigt ist: Je mehr Masse eines Moleküls sich gegen einen Punkt concentrirt, und je mehr sich

dieser Punkt der geometrischen Mitte des Moleküls nähert, desto flüchtiger wird die Verbindung. Es ist selbstverständlich, dass es sich hier auch um den Schwerpunkt des Moleküls handeln muss; dass also bei zwei Verbindungen, von sonst übereinstimmender Struktur diese flüchtiger sein wird, deren Schwerpunkt zugleich zur geometrischen Mitte des Moleküls wird.

Alle übrigen in der vorstehenden Abhandlung enthaltenen Sätze sind nur logische Consequenzen des vorstehenden Gesetzes. —

Bern, im Juni 1883.

Redactionelle Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

Wennschon die Redaction des Journals für den Inhalt der darin veröffentlichten Abhandlungen keinerlei Verantwortung übernimmt, so würde ich der vorstehenden Abhandlung, welche mehr in eine Zeitschrift für Mechanik gehört, doch die Aufnahme verweigert haben, wenn sie nicht nach einer Seite hin auch für den Chemiker recht lehrreich wäre, dadurch nämlich, dass wir daraus lernen, wie nahe wir durch die Strukturchemie bereits an der äussersten Grenze des (sit venia verbo) physikalisch-chemischen Absurden angelangt sind. Ein zweiter Grund, der mich zur Aufnahme vorstehender naturphilosophischen Ergüsse bestimmt hat, ist der, dass ich, an diese anknüpfend, beabsichtige, in einer der nächsten Nummern dieses Journals zu zeigen, dass man, auf solidem chemischen Boden solide fortschreitend, solide Resultate gewinnt, ganz verschieden von der heutigen Naturphilosophie, in welcher die physikalisch-chemischen Mechaniker aus Mangel an gründlichen chemischen Kenntnissen sich verirren. — Kann man wohl etwas Unverständigeres lesen, als den Ausspruch, dass bei zwei Verbindungen von sonst übereinstimmender Structur diejenige flüchtiger sein werde,

deren Schwerpunkt zugleich zur geometrischen Mitte des Moleküls wird! — Was wissen wir von der Structur einer chemischen Verbindung, was von deren Schwerpunkt, was von der geometrischen Mitte des Moleküls, was ferner von der Concentration der Masse eines Moleküls gegen einen Punkt, was von einer Annäherung dieses Punktes an die geometrische Mitte des Moleküls?? — Wer da sich einbildet, solche Worte hätten Sinn, täuscht sich selbst und andere kritiklose Leichtgläubige. H. K.

Ueber Dichlorphenanthron und seine Reductionsprodukte;

von

Br. Lachowicz.

Durch die Beobachtung Gerichten's und Schrötter's[1]) wonach das Phenanthren als ein Spaltungsprodukt der Opiumalkaloide auftritt, bietet die Untersuchung der Phenanthrenderivate ein besonderes Interesse, zumal die Anzahl der in dieser Gruppe dargestellten Verbindungen im Vergleich zu denen in der Anthracengruppe noch sehr gering ist. Unter den Phenanthrenderivaten ist das Phenanthrenchinon am meisten reactionsfähig. — Ich habe daher auf Vorschlag von Prof. Nencki das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen Phenanthrenchinon einer erneuten Prüfung unterworfen[2]) und dabei einige wohl charakterisirte Körper erhalten, welche vorzugsweise aus zwei Gründen von Interesse sind; denn einerseits zeigen sie die grosse Aehnlichkeit, welche im chemischen Verhalten zwischen dem Phenanthrenchinon und Benzil besteht und andererseits dürften sie ein sehr geeignetes Material sein zu Synthesen in der Gruppe des Phenanthrens.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 396.

[2]) Das. 196, 10.

Dichlorphenanthron.

Diese Verbindung wird leicht erhalten durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenanthrenchinon, gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad\; | \\ C_6H_4-CO \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} C_6H_4-CCl_2 \\ | \quad\quad\; | \\ C_6H_4-CO \end{array} + POCl_3$$

In einer kurzen Mittheilung[1]), wo ich die Bildung dieses Körpers anzeigte, habe ich angegeben, dass zu seiner Darstellung trocknes Phenanthrenchinon in kleinen Portionen mit der aequivalenten Menge Phosphorpentachlorid vermengt werde, wobei nach einigen Minuten unter bedeutender Temperaturerhöhung heftige Reaction eintritt, die Masse schmilzt und beim Erkalten zu einem Krystallbrei, vorwiegend aus dem neuen Produkt bestehend, erstarrt. Um die Temperatur der Reaction zu mässigen, habe ich bei wiederholter Darstellung des Dichlorproduktes zweckmässig befunden, dem Gemenge beider Substanzen Benzol zuzusetzen. Trockenes, feingepulvertes Phenanthrenchinon wird in einem Kolben mit dem 3fachen Gewichte Benzol übergossen, nach Zusatz der aequivalenten Menge Phosphorpentachlorid mit aufwärts gerichtetem Kühler verbunden und auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Reaktion eintritt, geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und die Masse geht in Lösung. Das Ende der Reaction lässt sich an dem ruhigen Kochen des Benzols und der grünlichen braunen Farbe der Flüssigkeit erkennen. Man lässt erkalten, bringt nach einigen Stunden die gebildete Krystallmasse anf ein Filter und wäscht mit Ligroin, später mit Alkohol aus. Aus dem gelben Rohprodukt wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform chemisch reines Dichlorphenanthron erhalten.

0,2002 Grm. Subst. gaben 0,4684 Grm. CO_2 und 0,0599 Grm. H_2O.
0,1902 „ „ „ 0,2067 „ AgCl oder 0,05113 Grm. Cl.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1883, S. 330. Ich habe dort das Dichlorphenanthron als Phenanthrendichlorketon bezeichnet; aus weiter unten ersichtlichen Gründen halte ich die Bezeichnung „Dichlorphenanthron“ für richtiger.

	Gefunden.	Ber. für $C_{14}H_8OCl_2$.
C	63,81 %	63,87 %
H	3,32 „	3,04 „
Cl	26,88 „	26,98 „

Die Ausbeute beträgt etwa 100% von dem Gewichte des angewandten Phenanthrenchinons, indem dabei die Bildung harziger Nebenprodukte auf ein Minimum reducirt ist.

Wendet man auf ein Aequivalent des Phenanthrenchinons zwei Aequivalente Phosphorpentachlorid an, so erhält man ebenfalls nur das Dichlorprodukt, jedoch in bedeutend geringerer Menge, hauptsächlich aber rothes, nicht krystallisirendes Harz.

Das Dichlorphenanthron schmilzt im Capillarröhrchen bei etwa 165°, bräunt sich aber schon bei 140°—150°. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Aether und schwer in kaltem Alkohol. Durch Erhitzen mit Alkohol wird das Dichlorphenanthron zersetzt unter Bildung eines in orangerothen, krystallinischen Krusten sich abscheidenden Körpers. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Dichlorphenanthron genau so, wie das Phenanthrenchinon, offenbar in Folge davon, dass es zunächst unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure in das letztere übergeht. Mit alkoholischer Kalilösung übergossen, wird es gelöst und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. An der Luft geschüttelt hellt sich dann die Lösung auf, wobei sie im dunklen Zimmer betrachtet, ziemlich intensiv mit rein weissem Lichte phosphorescirt. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das Phenanthrenchinon in alkalischer Lösung. Die Phosphorescenz der alkalischen Lösung beruht auf der Oxydation des Phenanthrenchinons zu Diphensäure. Als Zwischenproduct bildet sich nach Radziszewski's Theorie ein aldehydartiger Körper:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} + KHO = \begin{array}{l} C_6H_4-COOK \\ | \\ C_6H_4-COH \end{array},$$

welcher, wie alle andere Aldehyde, in alkoholischer KHO-Lösung die Phosphorescenzerscheinung zeigt.

Ausser der Diphensäure, welche durch die Elementar-

analyse und Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde, bilden sich noch harzige Produkte, offenbar durch die Einwirkung des aktiven Sauerstoffs auf noch unverändertes Phenanthrenchinon.

Diesen, in meiner vorläufigen Mittheilung beschriebenen Eigenschaften dieses Körpers, habe ich nur wenig zuzufügen. Hervorzuheben wäre noch, dass während Phenanthrenchinon sich schwer nitriren lässt, das Dichlorphenanthron schon mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht erwärmt, leicht in Nitroprodukte des Phenanthrenchinons übergeführt wird.

Monochlorphenanthron.

Nascirender Wasserstoff aus Eisen und Essigsäure, reducirt das Dichlorphenanthron, wobei successive die zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt werden. Auch Zink und Salzsäure wirken ebenfalls reducirend ein, doch ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure für die Gewinnung der in reinem Zustande nur schwer darstellbaren Reduktionsprodukte, zweckmässiger. Um das Monochlorphenanthron darzustellen, hat sich folgendes Verfahren als das vortheilhafteste erwiesen: Reines Dichlorphenanthron wird in einem Becherglase mit Eisessig übergossen und auf dem Wasserbade bis zur nahezu vollständigen Lösung erwärmt. Hierauf wird in kleinen Portionen Eisenpulver eingetragen. Die Lösung nimmt anfangs eine braunrothe Farbe an, die später schmutzig grün wird. Sobald dies eingetreten, wird die heisse Lösung durch ein Faltenfilter in Wasser filtrirt, wobei das neugebildete Produkt in weissen Flocken sich abscheidet. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und nach dem Trocknen über Schwefelsäure, aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung werden grosse gelbliche Prismen erhalten, welche gepulvert und getrocknet, bei 122°—123° schmelzen und deren Elementaranalysen folgende Zahlen ergaben:

1) 0,1482 Grm. Subst. gaben 0,4005 Grm. CO_2 und 0,0568 Grm. H_2O.
2) 0,1545 „ „ „ 0,4152 „ „ „ 0,0594 „ „
3) 0,1821 „ „ „ 0,1121 „ AgCl oder 0,0277 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_{14}H_9OCl$.	Gefunden. 1.	2.	3.
C	73,52 %	73,68	73,31	—
H	3,93 „	4,25	4,27	—
Cl	15,53 „	—	—	15,21

Das Monochlorphenanthron ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, sowie Chloroform und anderen chlor- oder bromhaltigen Lösungsmitteln. Am besten wird es aus Eisessig umkrystallisirt, worin es am schwersten löslich ist. Die Ersetzung eines Chloratoms durch Wasserstoff hat zur Folge, dass das Monochlorprodukt relativ viel beständiger ist, als das Dichlorphenanthron. Von kaustischen Alkalien wird es beim Erwärmen ohne sich zu verändern gelöst. Alkoholisches Ammoniak verändert das Monochlorphenanthron auch beim längeren Kochen nicht.

Wird das Monochlorphenanthron mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. erwärmt, so bildet sich Nitrophenanthronchinon, welches schwer in Eisessig, leichter in Salpetersäure löslich ist, und aus dieser in orangegelben Blättchen krystallisirt. Es schmilzt constant bei 281°—282°. Die Analyse ergab:

0,2159 Grm. Subst. gaben 0,5260 Grm. CO_2 und 0,0603 Grm. H_2O.

	Berechn. für $C_{14}H_7NO_4$.	Gefunden.
C	66,40 %	66,42
H	2,77 „	3,08

Phenanthron.

Wie zu erwarten war, lässt sich auch das zweite Chloratom des Dichlorproduktes durch längere Einwirkung des Reductionsmittels mittelst Wasserstoff ersetzen. Es lässt sich dies jedoch nur bei vorsichtig ausgeführter Operation erreichen; denn, wenn während der Reduktion die Flüssigkeit sich zu stark erhitzt, so entstehen nur harzige Massen, aus welchen keine krystallinische Substanz mehr zu erhalten ist. Nach meinen Versuchen wird auch das zweite Chloratom am vortheilhaftesten dann durch Wasserstoff ersetzt, wenn das Dichlorphenanthron längere Zeit in eisessigsaurer Lösung, unter zeitweiligem Zusatz von Eisenpulver auf 100—110° erwärmt wird. Die noch heisse Lösung wird ebenso, wie

bei der Darstellung des Monochlorproduktes ins Wasser filtrirt. Der entstandene rosarothe Niederschlag wird auf dem Filter mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man krystallisirt auch hier zuerst aus heissem Eisessig um. Die beim Erkalten entstehende erste Krystallisation besteht in der Regel aus dem Gemenge beider Reduktionsprodukte. Man filtrirt davon ab und erhält bei langsamem Verdunsten der essigsauren Lösung über Kali mikroskopische Krystalle von braunrother Farbe, die schon ziemlich reines Phenanthron sind. Die Krystalle werden noch einmal aus Propyl- oder Butylbromid umkrystallisirt, in welchen Flüssigkeiten das chlorfreie Reduktionsprodukt ein wenig schwerer löslich als das Monochlorphenanthron ist. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich glänzende Täfelchen von braunrother Farbe ab, die von verschiedenen Darstellungen herrührend, constant im Capillarröhrchen bei 148—149° schmolzen. Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab folgende Zahlen:

0,1702 Grm. Subst. gaben 0,5375 Grm. CO_2 und 0,0826 Grm. H_2O.

	Berechn. für $C_{14}H_{10}O$.	Gefunden.
C	86,14 %	86,59 %
H	5,15 „	5,39 „

Das Phenanthron ist leicht löslich in allen bei dem Monochlorprodukt angeführten Lösungsmitteln. Von fixen Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst und durch Säuren unverändert ausgefällt. Mit Alkalibisulfiten giebt es ebenso wie das Monochlorphenanthron keine Doppelverbindung. Auch phosphoresciren im Dunkeln alkalische Lösungen der beiden Reduktionsprodukte nicht mehr.

Da das Dichlorphenanthron in alkalischer Lösung sehr rasch in Phenanthrenchinon übergeht, so glaube ich, dass die Ursache der Phosphorescenz in der grossen Reaktionsfähigkeit der Ketonsauerstoffe des Phenanthrenchinons liegt. Dies ist bei dem Anthrachinon nicht der Fall, welches unter den gleichen Bedingungen weder phosphorescirt noch irgend wie durch Alkali verändert wird; während aus Phenanthrenchinon dabei leicht, wie oben gezeigt, Diphensäure entsteht.

Die Entstehung des Dichlorphenanthrons aus Phenan-

threnchinon mittelst Phosphorpentachlorid und seine Reduktion zu Phenanthron ist ganz analog dem Verhalten des Benzils, gegenüber den gleichen Reagentien, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-CO \\ \text{Benzil} \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{c} C_6H_5-CCl_2 \\ | \\ C_6H_5-CO \\ \text{Chlorobenzil} \end{array} + POCl_3$$

und

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CCl_2 \\ | \\ C_6H_5-CO \\ \text{Chlorobenzil} \end{array} + 2H_2 = \begin{array}{c} C_6H_5-CH_2 \\ | \\ C_6H_5-CO \\ \text{Desoxybenzoin} \end{array} + 2HCl$$

und es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem Phenanthron die Strukturformel

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CH_2 \\ |\qquad | \\ C_6H_4-CO \end{array}$$

zukommt. Da nun seine Eigenschaften durchweg verschieden sind von einer ihm isomeren Verbindung, welche Fr. R. Japp[1]) aus seinem Phenantroxylen-i-crotonsäureaether erhielt, so muss die von ihm erhaltene Verbindung eine andere Constitution haben. Wenn diesem Körper wirklich die Formel $C_{14}H_{10}O$ zukommt und sie nicht etwa verdoppelt werden sollte, so ist seine Constitution vielleicht folgende:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_6H_4-CH \end{array} \!\!> O \quad .$$

und es würde dieser Körper das Hydrür des von Gerichten und Schrötter[2]) angenommenen, hypothetischen Zwischenprodukts sein, welches aus den Spaltungskörpern des Codeins, Codäthylins und Morphins entstehen sollte, um in das Phenanthren überzugehen.

Die von mir erhaltenen Körper haben die Vermuthung bestätigt, dass durch Einführung der Chloratome in die Carbonylgruppen des Phenanthrenchinons und die theilweise Ersetzung derselben durch Wasserstoffatome viel beständigere Körper erhalten werden können. Vorläufige Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass aus diesen Körpern weitere Deri-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 280.

[2]) Das. 15, 2179.

vate leicht zu gewinnen sind. Zugleich und namentlich aber hat die Darstellung dieser Körper gezeigt, dass die Carbonylgruppen des Phenanthrenchinons sich ungleich bei chemischen Reactionen erhalten.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor bei 200° auf das Chlorobenzil entsteht das Tolantetrachlorid. Die Ersetzung des zweiten Sauerstoffes in dem Dichlorphenanthron durch Cl_2 gelingt nicht. Oben wurde erwähnt, dass bei 165° das Dichlorphenanthron sich theilweise zersetzt und unter diesem Punkt liegende Temperaturen sind jedenfalls zu niedrig, damit Fünffach-Chlorphosphor auch auf die zweite Carbonylgruppe einwirke. Wenn nun die beiden Carbonylgruppen des Phenanthrenchinons sich anscheinend ungleichartig verhalten, so beweist dies nur, dass, um in dem zuerst entstandenen Dichlorphenanthron den zweiten Sauerstoff durch Cl_2 zu ersetzen, überschüssiges Pentachlorid und Erhitzen auf höhere Temperatur nicht günstig sind; was aber die Bildung eines Phenanthrenchinontetrachlorids unter geeigneteren Bedingungen nicht ausschliesst.

Phenanthrenchinon mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt löst sich darin allmählich auf, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt in weissen Nadeln ein chlor- und phosphorhaltiges Produkt aus, das aber sehr unbeständig ist und schon beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform sich zersetzt. Wird das Rohprodukt mit Wasser übergossen, so scheidet sich in braun gefärbten feinen Nadeln eine phosphorhaltige Säure aus, die behufs weiterer Reinigung am zweckmässigsten in wenig 90% Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt wird. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt das Ammoniaksalz in glänzendem sechsseitigen Tafeln aus, aus welchem durch Zersetzung mit Salzsäure die freie Säure in Form von weissen Nadeln erhalten werden kann. Ich habe dieselbe bis jetzt nicht weiter untersucht.

Bern, Nencki's Laboratorium.

Ueber ein viertes Monobromphenol;

von

F. Fittica.

Ungeachtet des Umstandes, dass neben den früher[1]) dargestellten isomeren Nitrobenzoësäuren im Jahre 1881 von mir zwei neue Mononitrophenole[2]) bereitet wurden, deren Existenz mit der Annahme der Kekulé'schen Benzolhypothese nicht wohl vereinbar ist, gewannen bis jetzt die Anhänger dieser Hypothese es nicht über sich, anders als in einer rein negirenden oder ignorirenden Weise den neuen Thatsachen gegenüber Stellung zu nehmen. Und Kekulé selbst, der bis jetzt eigene Untersuchungen gegen die meinen nicht vorgebracht hat, erklärt in seinem Lehrbuch[3]), ich hätte „durch eigenthümliche Kunstgriffe, die wesentlich darin bestanden, dass er (ich) alle von anderen Chemikern bewährt gefundenen Reinigungsmethoden auf das Sorgfältigste vermied", die neuen Nitrobenzoësäuren entdeckt.

So schwer dieser Vorwurf, wenn er von einem Manne herrührt, der als grosse Autorität auf dem Gebiete der Chemie der aromatischen Verbindungen gilt, auch wiegen mag, so muss jeder Vorurtheilsfreie nach wirklicher Durchsicht meiner Abhandlungen zur Ueberzeugung kommen, dass er in Wahrheit nicht zutrifft. Denn bekanntlich kann keine Schlussfolge richtig sein, wenn die Prämisse falsch ist und es ist die Behauptung der Anwendung „eigenthümlicher Kunstgriffe" u. s. w. eine solche, die bis jetzt von keiner Seite erwiesen wurde. Der Fortschritt der Wissenschaft hat stets Methoden gebracht, welche als Kunstgriffe erscheinen können. Niemand wird in Abrede stellen, dass cyansaures Ammon etwas anderes sei als Harnstoff, obschon der „Kunstgriff" der Darstellung des ersteren im einfachen Ausschliessen von Wasser besteht; man könnte also hiernach behaupten, dass cyansaures Ammon

---

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 184.
[2]) Das. [2] 24, 1.
[3]) 1881, Band 2, 304.

nicht existire. Nach der gewöhnlichen Methode mittelst Salzsäure in alkoholischer Lösung oder auch aus dem Silbersalz durch jodhaltiges Aethyljodid giebt Maleïnsäure[1]) nicht den ihr eigenthümlichen Aether, sondern den der Fumarsäure, während Maleïnsäureäther nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln entsteht u. s. w. Dies sind Thatsachen, welche unbestritten und den von mir aufgefundenen ganz analog sind.

Im Folgenden glaube ich aber neue Beweise erbracht zu haben, um die Existenz von chemisch reinen, nach der Benzolhypothese unmöglichen Benzolderivaten mit voller Zuversicht zu behaupten. Diesmal sind die Methoden der Darstellung auch weniger schwierig als früher und besondere „Kunstgriffe" der Behandlung nicht nöthig. Dass man also mit weniger Mühe sich von der Richtigkeit meiner Resultate wird überzeugen können, als früher möglich war, dürfte hiernach gewiss sein.

Die von mir dargestellten neuen Verbindungen sind ein viertes Monobromphenol und Derivate desselben. Bei den neuen Nitroderivaten des Benzols hätte man schliesslich, obschon eine solche Behauptung auf schwanken Füssen gestanden haben würde, behaupten können, es sei die Isomerie der Nitrobenzoësäuren, beziehungsw. Phenolderivate auf eine verschiedene Constitution der Nitrogruppe selbst zurückzuführen. Es musste mir daher daran liegen, entsprechende Derivate des Benzols darzustellen, in welchen über die Constitution der „Seitenketten" von vornherein nicht discutirt werden konnte. Solche Körper sind nun die Halogenderivate des Phenols, und habe ich mich deshalb, da nach sehr langwierigen eingehenden Versuchen die Darstellung eines neuen Jodphenols mir nicht gelang, in der Folge mit Glück bemüht, ein viertes Monobromphenol darzustellen. — Schon früher wurde übrigens die Existenz einer vierten Oxybenzoësäure[2]) von mir erwiesen.

In welcher Weise die bis jetzt vorliegenden Unter-

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1878, S. 713; 1879, S. 633.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1207.

suchungen über die „Gleichwerthigkeit“ der Benzolwasserstoffe oder die innere Anordnung der Atome im Benzolmolekül eine Kritik überhaupt vertragen, ist von mir früher[1]) bereits erörtert worden. Inzwischen sind mir neue Thatsachen zur Kenntniss gekommen, welche meine Anschauungen erhärten. Menschutkin[2]) führte bereits im Jahre 1877 gelegentlich seiner Untersuchungen über Esterbildung aus, dass aromatische Verbindungen sich einfach wie ungesättigte verhalten, also von einem besonders construirten „Kern“ nicht die Rede sein könne. Brühl[3]) kam in einer Abhandlung über „thermische und optische Eigenschaften flüssiger organischer Verbindungen“ znr Ueberzeugung, dass die sogenannte „Doppelbindung“ von Kohlenstoffatomen keine innigere, sondern im Gegentheil eine schwächere Anziehung der Atome gegenüber der einfachen Verkettung begreife; eine Erörterung, die in erster Linie die Constitution des Benzols nach den herrschenden Anschauungen in Frage stellen muss. Goldschmidt[4]) erkannte in einer Arbeit über die Einwirkung von „molekularem“ Silber auf Kohlenstoffchloride, dass die Affinitäten des Kohlenstoffs ungleichwerthig seien: Resultate, welche mit den Ergebnissen meiner Untersuchungen aufs Beste harmoniren.

Zu welchen Ungeheuerlichkeiten überhaupt die Aufrechterhaltung um jeden Preis der Benzolhypothese führen kann, haben uns noch neuerdings Schoonmaker und van Mater[5]) gelehrt. Weil die Bildung ihres isomeren flüssigen p-Dibrommononitrobenzols aus p-Dibrombenzol nicht mit der Hypothese in Einklang gebracht werden kann, so nehmen sie bei einer einfachen Nitrirung eine sogenannte Atomwanderung innerhalb des Moleküls an und bestimmen auch ganz genau (weil festes p-Dibrommononitrobenzol sich mit Schwefelsäure in das flüssige Isomere verwandelt), dass diese „Atomwanderung“ erst nach Einführung der Nitrogruppe vor sich

---

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 428 ff.; 24, 2.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1877, S. 323.

[3]) Das. 1881, S. 1108 ff.

[4]) Das. S. 375.

[5]) Das. S. 541.

gehen könne. Eine Hypothese mit derartigen gezwungenen Annahmen stützen zu wollen, kann ihr selbst unter keinen Umständen zweckdienlich sein.

Jeder Fortschritt der Wissenschaft pflegt in einer Vereinfachung der Grundanschauungen zu bestehn. So war es beim Verlassen der Ansichten über den Stein der Weisen, den Tartarus, das Alkahest, das Phlogiston und die Lebenskraft. Und so wird auch, wenn voraussichtlich die Annahme der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten in nicht zu langer Zeit völlig verlassen ist, hierin nicht eine Complicirung, sondern eine Vereinfachung der chemischen Vorstellungen erkannt werden.

Isomere Monobromphenole.

Hübner und Brenken[1]) waren die Ersten, welche ein krystallinisches Monobromphenol sowohl aus Phenol in Eisessiglösung mit Brom als aus β-Bromsalicylsäure darstellten. Den Schmelzpunkt desselben bestimmten sie zu 63° bis 64°, den Siedepunkt zu 235° bis 236°. Für dieses Produkt gaben Fittig und Mager[2]) den Siedepunkt 238° an, indem sie es mit einem Körper identificirten, welchen sie aus p-Bromnitrobenzol erhielten. Dadurch war zugleich im Sinne der Benzolhypothese dieses Bromphenol als ein Paraderivat charakterisirt, zumal es beim Schmelzen mit Kalihydrat in Resorcin (damals als Paradioxybenzol angesehen) überging. Körner[3]) stellte das gleiche (Para-) Bromphenol aus gewöhnlichem Nitroacetanilid dar und gab für dasselbe den Schmelzpunkt 66,4° an, während Fittig und Mager[4]) den früher gefundenen (64°) festhielten. Letztere[5]) beschrieben auch die Isomeren Ortho- uud Metabromphenol; ersteres als einen Körper vom Siedepunkt 194 bis 195°, der beim Abkühlen nicht erstarrt, letzteres vom Schmelzpunkt 32 bis 33° und dem Siedepunkt 236 bis 236,5°. Körner[6]) erhielt ferner

[1]) Jahresber. d. Chem. 1873, S. 409 f.
[2]) Das. 1874, S. 461.
[3]) Das. 1875, S. 336.
[4]) Das. S. 417.
[5]) Das. S. 416 u. 417.
[6]) Das. 1875, S. 335 u. 336.

aus p-Bromphenol ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 75,6°, aus o-Bromphenol ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 118,2° (von Laurent schon früher dargestellt), aus m-Bromphenol neben anderen Produkten ein bei 91,5° schmelzendes Monobromdinitrophenol. Ein Monobrommononitrophenol vom Schmelzpunkt 88°[1]) wurde gleichfalls aus p-Bromphenol von Körner[2]) dargestellt.

Sehr interessant und zur Beleuchtung meiner eigenen Versuche von Wichtigkeit ist die Thatsache, dass nach Fittig und Mager[3]) sämmtliche drei erwähnte Bromphenole durch Schmelzen mit Kalihydrat (neben etwas Brenzcatechin) hauptsächlich Resorcin (m-Dioxybenzol) geben. Es wird sich zeigen, dass auch das von mir dargestellte neue Isomere von diesem Verhalten keine Ausnahme macht.

Für die Darstellung eines vierten Monobromphenols habe ich anfänglich versucht, analog der Bereitung der früher[4]) von mir aufgefundenen neuen Nitroderivate der Benzoësäure und des Phenols, Bromäthyl auf Phenol einwirken zu lassen. Ich musste indess erfahren, dass eine solche Einwirkung zwar stattfand, aber von irgend einer praktischen Bedeutung nicht war. Sie verlief sehr träge. Besser gelang die Reaction, als ich Bromäthyl inmitten des Gemisches mit Phenol dadurch synthetisch bereitete, dass ich zur alkoholischen Lösung des letzteren nach Versetzen mit der entsprechenden Menge amorphen Phosphors, Brom hinzufügte. Endlich belehrte mich ein Zufall, dass der Zusatz von Phosphor nicht nur überflüssig, sondern unvortheilhaft sei.

Nach folgender Vorschrift habe ich daher anfangs das vierte Monobromphenol dargestellt, später indess den amorphen Phosphor aus dem sonst gleichen Gemisch fortgelassen.

Viertes Monobromphenol.

Zur Darstellung werden 10 Grm. Phenol in 10 Grm. absol. Alkohol aufgelöst, danach mit 3 Grm. amorphem Phosphor

[1]) Brunck, Jahresber. d. Chem. **1867**, S. 618.
[2]) Das. **1875**, S. 336.
[3]) Das. S. 416 f.
[4]) Dies. Journ. [2] **17**, 184; **24**, 1.

versetzt und nun unter Abkühlen mit kaltem Wasser durch ein trichterförmig erweitertes Haarröhrchen 17 Grm. Brom hinzugebracht. Ohne die Anwendung des Haarröhrchens erfolgt selbst bei tropfenweisem Eingiessen des Broms eine sehr heftige Reaction mit erheblicher Temperaturerhöhung, welche letztere die Bildung des neuen Körpers hintertreibt. Es ist zweckmässig, dafür zu sorgen, dass die Reactionstemperatur 20° nicht überschreitet, wobei ich indess bemerken muss, dass ich die Bildung eines isomeren bekannten Bromphenols selbst bei einer etwas erhöhten Temperatur niemals bemerkt habe. Nachdem ich längere Zeit nach dieser Methode gearbeitet hatte, vergass ich einmal den Phosphor hinzuzufügen, wodurch ich zu meiner Ueberraschung nicht geringere, sondern eine grössere Ausbeute an dem neuen Monobromphenol erhielt; in der Folge habe ich deshalb die obige Vorschrift, jedoch mit Ausschluss jeglichen Zusatzes von Phosphor eingehalten und auch, wie es sich als zweckmässig erwies, nur die angeführten geringen Mengen Substanz oder das Doppelte auf einmal in Arbeit genommen. Nach Vollendung der Operation giesst man wie üblich das Rohprodukt in Wasser, wäscht anfangs mit diesem das sich abscheidende Oel, sodann verdünntem kohlensaurem Natron, endlich wieder Wasser, trocknet und rectificirt. Hiernach wurden folgende Beobachtungen für die Destillate gemacht:

Bis 195° destillirte sehr wenig. Das zwischen 195 und 200° Siedende erstarrte wie das zwischen 205 und 210° Uebergehende in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz völlig. Diese Fractionen erwiesen sich indess als Gemische wie die folgenden: 200 bis 205°, 205 bis 225°, 225 bis 235°, von welchem nur die ersteren theilweise, die letzteren dagegen nicht erstarrten. Auch die Fractionen 235 bis 240° waren in der Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Ueber 240° hinaus destillirte nichts mehr, hingegen konnte aus den Kolbenrückstand durch Destillation mit Wasserdampf noch ein gelbliches dickes, bei niederer Temperatur allmählich krystallisirendes Oel gewonnen werden, ein fast reines Dibromphenol.

Aus den Fractionen 235 bis 238° und 238 bis 240°,

welche sich gegen Salpetersäure völlig gleich verhielten, gelang es durch wiederholte vorsichtige Rectification, und zwar zu kleinen Antheilen, das vierte Monobromphenol vom Siedepunkt 236 bis 238° abzuscheiden. Dasselbe kann im reinen Zustande nicht ohne Zersetzung destillirt und in grösseren Mengen nicht rectificirt werden. Bei einem Versuch, etwa 200 Grm. Rohproduct vom Siedepunkte 225 bis 240° zu fractioniren, wurde das Ganze total unter Entbindung grosser Mengen Bromwasserstoff und reichlicher Abscheidung von Kohle zersetzt. Das dagegen in kleinen Antheilen zwischen 236 und 238° überdestillirte Produkt gab folgende analytische Daten:

I. 0,2989 Grm. lieferten 0,32165 Grm. AgBr = 45,79 Proc. Br.

II. 0,3144 „ „ 0,4738 Grm. CO_2 = 41,10 Proc. C und 0,0966 Grm. H_2O = 3,41 Proc. H.

III. 0,3325 Grm. lieferten 0,5016 Grm. CO_2 = 41,14 Proc. C und 0,0946 Grm. H_2O = 3,16 Proc. H.

(Berechnung für $C_6H_4<^{OH}_{Br}$: C = 41,62 Proc., H = 2,89 Proc. und Br = 46,24 Proc.)

Hiernach ist der Körper wirklich ein Monobromphenol. Es muss hervorgehoben werden, dass seine Verbrennung nur schwierig von Statten geht, infolge dessen die Anwendung eines zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchens unthunlich ist. Man muss vielmehr die flüssige Substanz mit dem chromsauren Blei selbst sorgfältig mischen und später mit Sauerstoff verbrennen. Der Siedepunkt des neuen Bromphenols ist nach Obigem zwar der gleiche wie der des p-Bromphenols, von diesem unterscheidet es sich indess physikalisch schon dadurch, dass es nicht bei einer Temperatur von 10—12° zum Erstarren zu bringen ist, während p-Bromphenol ein fester, bei 64° schmelzender Körper ist. Es ist übrigens nichts Neues, dass chemisch verschiedene Körper gleiche Siedepunkte zeigen. Dies ist z. B. der Fall bei den isomeren Chlorphenylsenfölen[1]); und ein Beispiel gleicher Schmelzpunkte zweier Isomeren hat man an den Dinitrotoluidinen[2]). Die Siedepunkte von Meta- und Parabromphenol

[1]) Jahresber. d. Chem. f. 1879, S. 349; 1880, S. 627.

[2]) Das. 1880, S. 543.

(siehe oben) differiren übrigens nur um zwei Grade (236° und 238°); ein Unterschied, der nicht ins Gewicht fallen kann.

Im Folgenden werde ich indess das Verhalten des vierten Monobromphenols gegen Salpetersäure beschreiben, welches gegenüber demjenigen des p-Bromphenols (das hier zunächst in Frage kommt) sowohl als dem der anderen Isomeren total abweichend ist.

Nitroverbindungen des vierten Bromphenols.

Wie oben schon kurz erwähnt, erhielt Körner[1]) ein Monobrommononitrophenol aus p-Bromphenol, welches sich mit dem von Brunck[2]) durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol erhaltenen Körper identisch erwies. Es schmolz bei 88°. Aus demselben Bromphenol stellte Ersterer[3]) ausserdem bei Anwendnng von mehr Salpetersäure ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 75,6° dar. Aus dem von Hübner und Brenken[4]) gewonnenen (Para-) Bromphenol erhielten Armstrong und Prevost[5]) als Hauptprodukt ein Monobromdinitrophenol, das bei 78° schmolz und welches hiernach wohl als identisch[6]) mit dem obigen von Körner dargestellten betrachtet werden kann. Letzterer[7]) bereitete ausserdem aus m-Bromphenol ein isomeres Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 91,5°, welches er auch aus einem Dibromdinitrobenzol[8]) durch Einwirkung von Kalilauge erhielt. o-Bromphenol liefert nach Körner[9]) als einziges Produkt der Reaction mit Salpetersäure das schon früher von Laurent aus einem Dinitrophenol mit Brom gewonnene Bromdinitrophenol, für welches Körner den Schmelzpunkt 118,2° angiebt. Offenbar der

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1875, S. 336.

[2]) Das. 1867, S. 618.

[3]) Das. 1875, S. 336.

[4]) Das. 1873, S. 409 f.

[5]) Das. 1874, S. 461 f.

[6]) Nach einer anderen Mittheilung (Jahresber. d. Chem. f. 1875, S. 339) ist indess der Schmelzpunkt dieser beiden Körper gleich 85,6°.

[7]) Jahresber. d. Chem. f. 1875, S. 335.

[8]) Das. S. 340.

[9]) Das. S. 335.

gleiche Körper ist noch von anderen Forschern dargestellt und mit dem Schmelzpunkt 117°[1]), resp. 115°[2]) und 116°[3]) beschrieben worden.

Keins der obigen Nitroderivate entsteht, wenn man die Nitrirung des neuen Bromphenols nach der von Körner angewendeten Methode (in Eisessiglösung) vornimmt. Löst man 1 Thl. Bromphenol in etwa 3 Thln. Eisessig und tröpfelt diese Lösung auf Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht unter Abkühlen, so erhält man anfangs eine ölige Masse, welche nach dem Hinstellen an einen kühlen Ort allmählich erstarrt. Diese Verbindung ist eine Molekülverbindung; sie lässt sich zwar einmal zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiren, allein durch fortgesetztes Behandeln damit, namentlich bei längerem Kochen, zerlegt sie sich in verschiedene Produkte je nach Bedingungen, die ich nicht genauer verfolgt habe. Nach einmaligem vorsichtigem Umkrystallisiren aus warmen (nicht kochendem) Alkohol schmilzt sie bei 60° bis 65°. Bei der Verbrennung gab ein solches Produkt folgende Zahlen:

0,3516 Grm. lieferten 0,3782 Grm. CO_2 = 29,34 Proc. C und 0,0602 Grm. H_2O = 1,90 Proc. H.

Ein Körper der Formel

$$C_6H_3Br(NO_2)OH.C_6H_2Br(NO_2)_2OH$$

müsste 29,93 % C und 1,45 % H liefern. Obiges Produkt wäre hiernach eine Molekülverbindung von Monobromnitro- und -dinitrophenol. Trotz der etwas niedrigen Zahlen für Kohlenstoff und nur der einzigen Analyse muss ich jedoch die Existenz dieser Verbindung aufrecht halten, da, wie gesagt, die Reindarstellung derselben sehr misslich ist. Indessen gelang es mir, aus dieser auf zwei Wegen ein gut charakterisirtes Monobromdinitrophenol darzustellen, welches sich mit den oben erwähnten Körpern als isomer erwies.

Bringt man nämlich das Monobromnitro-dinitrophenol mit gelber Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht in der Wärme zusammen, so nitrirt sich die Verbindung weiter, indem sie sich dabei in zwei Mol. Monobromdinitrophenol spaltet.

---

1) Jahresber. d. Chem. f. 1874, S. 461 u. 467.
2) Das. 1873, S. 411.
3) Das. 1875, S. 427.

Dieses lässt sich aus dem Rohprodukt leicht durch Wasser abscheiden und aus Alkohol in gelben derben Prismen umkrystallisiren, die bei 108—110° schmelzen. In Wasser sind sie nicht, in Alkohol schwierig löslich. Andrerseits, und zwar einfacher, erhält man den gleichen Körper, wenn man die Molekülverbindung mit Barytwasser einige Zeit hindurch kocht, heiss filtrirt, und den Filterrückstand mit Salzsäure zersetzt. Die danach aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung zeigte den gleichen Schmelzpunkt (108—109°), das gleiche Ansehen und Verhalten.

I. 0,1976 Grm. gaben 0,2000 Grm. CO_2 = 27,60 Proc. C und 0,0309 Grm. H_2O = 1,73 Proc. H.

II. 0,2774 Grm. gaben 0,20025 Grm. AgBr = 30,71 Proc. Br.

(Berechnung für $C_6H_2Br(NO_2)_2OH$: C = 27,37 Proc., H = 1,14 Proc. und Br = 30,42 Proc.)

Einmal erhielt ich auch die nämliche Substanz (Schmelzpunkt 109—110°), als ich ein bei 238—240° siedendes Bromphenol in wenig Eisessig löste und danach mit gelber Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht im grossen Ueberschuss behandelte; allein von diesem Produkt habe ich keine Analyse ausgeführt.

Man hätte nun erwarten sollen, dass, wenn durch Barythydrat aus der oben erwähnten Molekülverbindung Monobromdinitrophenol sich abspalte, sich als zweites Produkt dieser Behandlung ein Monobrommononitrophenol in der Mutterlauge vom abgeschiedenen Dinitroprodukt vorfinden würde. Dies ist indess irrig; die letztere enthält eigenthümlicher Weise eine neue und zwar beständigere Molekülverbindung (Schmelzpunkt 68—70°) als die oben beschriebene. Sie besteht aus 2 Mol. Monobromnitro- und 1 Mol. Monobromdinitrophenol, besitzt also die Zusammensetzung $2C_6H_3Br(NO_2)OH . C_6H_2Br(NO_2)_2OH$. Man kann sie auf die Weise rein erhalten, dass man die erwähnte Mutterlauge mit Salzsäure fällt und die nach einigen Stunden sich absetzende gelbe amorphe, meist etwas schmierige Masse aus Alkohol (zweckmässig verdünntem) mehrfach unkrystallisirt. Dies kann ohne Veränderung ihres Schmelzpunktes geschehen. Die Verbindung erscheint danach in kleinen, sternförmig

vereinigten gelben Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt, welche die Haut, Papier u. s. w. intensiv gelb färben. Bei der Analyse gab sie folgende Resultate:

I. 0,2878 Grm. gaben 0,322 Grm. CO_2 = 30,51 Proc. C und 0,057 Grm. H_2O = 2,20 Proc. H.

II. 0,1948 Grm. gaben 0,2186 Grm. CO_2 = 30,61 Proc. CO_2 und 0,0392 Grm. H_2O = 2,23 Proc. H.

III. 0,1941 Grm. gaben 0,1548 Grm. AgBr = 33,94 Proc. Br.

(Berechnung für $2C_6H_3Br(NO_2)OH \cdot C_6H_2Br(NO_2)_2OH$: C = 30,90 Proc., H = 1,57 Proc. und Br = 34,33 Proc.)

Die Wasserstoffbestimmung ist in beiden Fällen etwas zu hoch ausgefallen, doch liegt dies daran, dass die angewendeten Kupferspiralen nicht ganz frei von Wasserstoff waren, was sich nachträglich herausstellte.

Ausser diesen Verbindungen muss ich noch zweier Nitroverbindungen erwähnen, von denen ich die eine freilich nur ein einziges Mal, die zweite indess wiederholt erhielt. Erstere gab bei der Brombestimmung zwar gute Zahlen für ein Monobrommononitrophenol, doch glaube ich vielmehr, dass dieselbe eine Molekülverbindung vorstellte. Ich erhielt sie einmal beim Behandeln des vierten Bromphenols nach dem Auflösen in einem gleichen Volum Eisessig mit einem Salpetersäuregemisch aus gleichen Volumen der Säure von 1,4 und 1,2 spec. Gewicht. Sie schmolz innerhalb 5 Graden (zwischen 50 und 55°) und es zeigte sich, dass sie bei wiederholtem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt veränderte. Die zwischen 50 und 55° schmelzende Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3328 Grm. lieferten 0,2680 Grm. AgBr = 37,27 Proc. Brom.
(Berechnet für $C_6H_3Br(NO_2)OH$: Br = 36,70 Proc.)

In Rücksicht auf die Veränderlichkeit seines Schmelzpunktes muss ich jedoch daran zweifeln, dass dies Produkt eine einfache atomistische Verbindung gewesen ist. Ich habe mich deshalb auch nicht weiter bemüht, es wiederholt darzustellen.

Die zweite der oben erwähnten Nitroverbindungen ist bromfrei. Sie entsteht, wenn man durch ein Haarröhrchen das vierte Bromphenol ohne Verdünnung direct in gelbe Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht tropfen lässt, und zwar

unter heftiger Einwirkung. Nach der üblichen Reinigung erhält man eine Substanz von constantem Schmelzpunkt 118°, welche aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln krystallisirt, die Haut und Papier tief gelb färben. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, explodirt sie, so dass bei ihrer Analyse einmal eine Zertrümmerung der Verbrennungsröhre erfolgte. Die analytischen Zahlen (für C, H und N) zeigten indess, dass sie eine sehr complicirte Verbindung sei, welche wahrscheinlich 12 Atome Kohlenstoff enthält, aber als Molekülverbindung oder einfaches Derivat des Bromphenols nicht betrachtet werden kann. Von ihrer weiteren Untersuchung habe ich deshalb Abstand genommen.

Endlich muss ich mittheilen, dass das vierte Bromphenol ebenso wie die drei bekannten Isomeren (siehe weiter oben) bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat ein Gemenge von (hauptsächlich) Resorcin und wenig Brenzcatechin gibt. Das Rohprodukt zeigte zwar nur eine grüne Färbung mit Eisenchlorid, allein der grösste Theil desselben siedete gegen 270° (Siedepunkt des Resorcins) und dieser gab damit die bekannte Violettfärbung. Und obschon der gegen 270° siedende Antheil nach dem Erstarren und Abpressen zwischen 76 und 78° schmolz (Resorcin schmilzt bei 104°) und bei der Analyse leidliche Zahlen für ein Dioxybenzol gab, so glaube ich doch bis jetzt nicht, dass ich angesichts des Siedepunkts und des Verhaltens gegen Eisenchlorid ein isomeres Dioxybenzol in Händen gehabt habe.

Aus Vorstehendem geht also die Existenz eines neuen Monobromphenols, welche mit der Benzolhypothese absolut unvereinbar ist, aufs Deutlichste hervor. Namentlich ist ausserdem zu bemerken, dass die Neigung dieses Derivats zur Bildung von Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen genau so hervortritt, wie es bei den neuen Nitrobenzoësäuren[1]), sowie dem vierten Nitrophenol[2]) der Fall ist. Es scheint hiernach diese Neigung eine allgemeine

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 219.
[2]) Das. [2] 24, 5.

Eigenschaft jener Verbindungen zu sein, welche nach meiner Hypothese[1]), die auf der Annahme ungleich fungirender Benzolwasserstoffe fusst, unsymmetrisch constituirt sind. Von einer directen Umwandlung meines neuen Bromphenols in eins der bekannten habe ich übrigens bis jetzt nichts beobachtet, doch wird voraussichtlich eine solche bewirkt werden können. Jedenfalls ist gegenüber den Isomeren die leichte Zersetzbarkeit durch Destillation hervorzuheben. welcher das vierte Bromphenol ausgesetzt ist.

Zur Kenntniss der Molekülverbindungen sei noch bemerkt, dass auch α- und β-Dinitro-p-xylol[2]) zu einer Verbindung mit einheitlichem Schmelzpunkt zusammen krystallisiren, sowie dass gleichfalls eine Verbindung von Butyl- und Crotonylalkohol[3]) existirt, welche einen einheitlichen Siedepunkt zeigt. Offenbar wird die Untersuchung solcher Verbindungen, namentlich aromatischer Körper, für die Läuterung unserer theoretischen Anschauungen von grosser Bedeutung sein.

Marburg, Juli 1883.

Ueber polymeres Trichloracetonitril;

von

A. Weddige.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wird ein Molekül polymerer Cyankohlensäureäthyläther $CN\,CO_2\,C_2H_5$[4]) mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erhitzt, so erhält man neben Phosphoroxychlorid ein dickflüssiges gelbbraunes Oel, welches nach seinen Reactionen als das Chlorid der p-Cyankohlensäure CN CO Cl anzusehen ist, dessen Reindarstellung jedoch bis jetzt nicht gelingen wollte. Erhitzt man dieses rohe

---

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 428.

[2]) Jahresber. d. Chem. f. 1881, S. 399.

[3]) Das. S. 596.

[4]) Dies. Journ. [2] 10, 208.

Chlorid mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 155° bis 160°, so entsteht als Hauptprodukt eine Substanz, welche die Zusammensetzung des Trichloracetonitrils $CNCCl_3$ jedoch von demselben durchaus abweichende Eigenschaften besitzt, und daher als ein Polymeres desselben anzusprechen ist. Zu seiner Darstellung wird der Rohrinhalt in Wasser gegossen, und das ungelöst bleibende Oel mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht zunächst ein nicht erstarrendes Produkt, dann das feste Nitril über, welches durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol direct rein erhalten wird.

0,5257 Grm. Substanz gaben 0,3186 Grm. CO_2.
0,4000 „ „ „ 1,1597 „ AgCl.
0,3600 „ „ „ bei 17° u. 749 Mm. 31,4 Ccm. N.

	Berechnet.	Gefunden.
C	16,61	16,46
N	9,68	9,97
Cl	73,71	73,43
	100,00	99,86

Das Nitril krystallisirt aus siedendem Alkohol in grossen Blättern oder Prismen, welche bei 91°—92° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem und kaltem Alkohol, in Aether und Benzol. Dasselbe scheint sehr reactionsfähig zu sein. Bereits beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak wird es unter Verlust von Chlor in eine schön krystallisirende, bei 165° schmelzende Substanz umgewandelt, welcher nach der Analyse die Formel $C_6N_5Cl_7H_4$, vielleicht $C_6N_3Cl_7(NH_2)_2$ zukommt. Durch Erhitzen mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohr entsteht ein anderes, ebenfalls chlorhaltiges Produkt, welches schwach basische Eigenschaften besitzt. Ich beabsichtige das Nitril ausführlich zu bearbeiten, und bemerke, dass ich ebenfalls damit beschäftigt bin, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die substituirten Amide der p-Cyankohlensäure und auf polymeres Acetylcyanür zu untersuchen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1883.

Ueber Phenyloxyacet-Imidoäther und -Amidin.

Vorläufige Mittheilung von **C. Beyer**.

Als Pinner und Klein bei dem Studium der von ihnen unlängst entdeckten Reaction der Umwandlung der Nitrile in Imidoäther, der Aether hypothetischer Imidosäuren RC(NH)OH, auch das Chloral- und Butylchloralcyanhydrat in den Kreis der Untersuchung zogen, stiessen sie infolge von störenden sekundären Erscheinungen auf Schwierigkeiten.

Es war daher interessant zu untersuchen, wie sich die Cyanhydrine einfacher Aldelhyde und Ketone, der gedachten Reaction unterworfen, verhalten werden. Nach vorheriger Verständigung mit Herrn Prof. Pinner habe ich zunächst das Cyanhydrin des Benzaldehyds zum Gegenstand der Untersuchung gemacht, deren bisherige Resultate ich hier in aller Kürze mittheile.

Ein Molekül des Cyanhydrins, nach Urech's Methode, bei welcher nascirende Blausäure angewendet wird, dargestellt, wurde in Aether gelöst, ein Molekül Alkohol zugesetzt und trocknes Salzsäuregas eingeleitet.

Dadurch entsteht die salzsaure Verbindung des Phenyloxyacetimidoäthers zufolge der Gleichung:

$$C_6H_5CH.OH.CN + C_2H_5OH + HCl = C_6H_5CH.OHC(NH)OC_2H_5.HCl.$$

Dieser Körper, Nädelchen von 121° Schmelzpunkt, wird durch Wasser im Sinne folgender Gleichung in Mandelsäureäthyläther und Chlorammonium zersetzt:

$$C_6H_5CH.OHC(NH)OC_2H_5.HCl + H_2O = C_6H_5CH.OH.COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Der Mandelsäureäther ist ein schweres, farbloses, schwach nach Jasmin riechendes Oel, welches bei 253°—255° siedet und erst in einer Kältemischung zur Krystallmasse erstarrt.[1]) Gegenwärtig bin ich mit Versuchen beschäftigt, aus diesem Aether Nitro- und Amidomandelsäure zu gewinnen.

Durch Hitze zerfällt jener salzsaure Imidoäther in Chloräthyl und Mandelsäureamid.

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl = C_6H_5CH.OHCONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Das Mandelsäureamid fand ich in Uebereinstimmung mit Zinin in rhombischen Täfelchen von 132° Schmelzpunkt (Zinin 131°) krystallisirend. Tiemann giebt als Schmelzpunkt 190° und Nädelchen als Krystallform an. Die hieraus erhaltene Mandelsäure schmolz bei 118° (nach Claisen 117°—118°).

---

[1]) S. die entgegengesetzten Angaben von Luginin u. Naquet, Ann. Chem. Pharm. 139, 300.

Mittelst Kalilauge und Ausschütteln mit Aether lässt sich aus der salzsauren Verbindung der freie Imidoäther

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5$$

darstellen. Derselbe krystallisirt aus Ligroin in feinen Nädelchen, schmilzt bei 71°—72°.

Durch alkoholisches Ammoniak entsteht aus dem salzsauren Imidoäther Phenyloxyacetamidin:

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl + NH_3 = C_6H_5CH.OH.C(NH)NH_2.HCl + C_2H_5OH,$$

aus Wasser in schönen Prismen krystallisirend und bei 213°—214° schmelzend.

Aus dieser salzsauren Verbindung lässt sich das freie Amidin isoliren. Dasselbe schmilzt im rohen Zustande — ein passendes Lösungsmittel wurde noch nicht gefunden — bei 110°. Aus Aether, in dem es wenig löslich ist, krystallisirt es in stellenweise gelb gefärbten Nadeln von stark alkalischer Reaction.

Die Untersuchung wird fortgesetzt; ich hoffe, meine Resultate bald ausführlich mittheilen zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium; August 1883.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid.

Vorläufige Mittheilung von **E. Kauder.**

Die Vermuthung liegt nahe, dass das Succinylchlorid, ebenso wie einige andere Säurechloride, mit Fünffach-Chlorphosphor unter Druck und bei hoher Temperatur ein Chlorid vielleicht von der Zusammensetzung $C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_3}{CCl_3}$ bilden werde; 1 Theil Succinylchlorid wurde daher mit einem Ueberschuss von PCl_5 (3 Theilen) in Röhren eingeschlossen und auf 230° erhitzt. Nachdem diese Operation beendet war, hatte sich nur wenig Fünffach-Chlorphosphor ausgeschieden; die Flüssigkeit war heller geworden, und beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck durch die entstandene Salzsäure. Es hatte daher der Fünffach-Chlorphosphor jedenfalls nicht blos in dem erwarteten Sinne (nach der Gleichung:

$$C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COCl}{COCl} + 2PCl_5 = C_2H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_3}{CCl_3} + 2POCl_3)$$

sondern auch chlorirend eingewirkt, eine Annahme, die sich später bestätigte. Der Röhreninhalt wurde in eine Retorte gebracht und abdestillirt. Die Flüssigkeit begann bei 90° zu

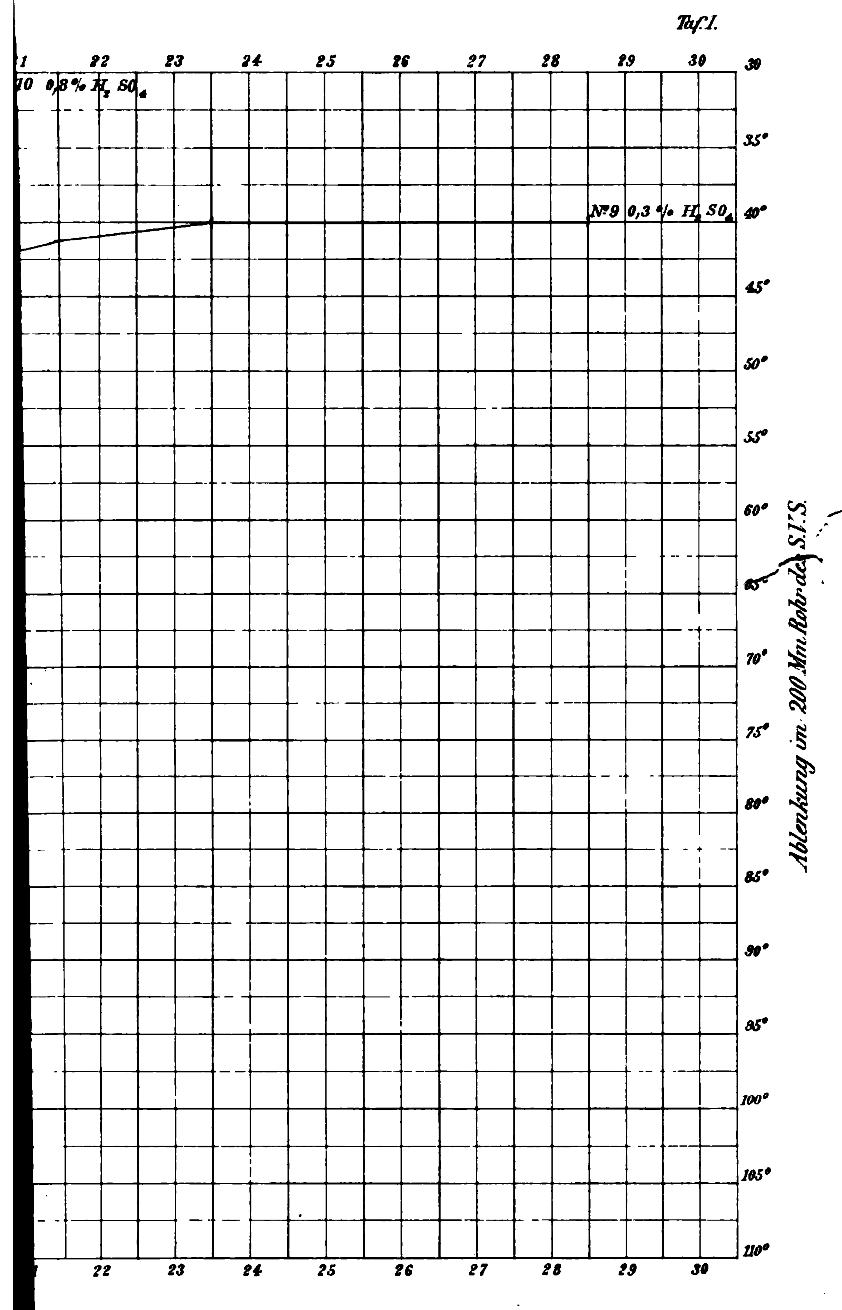
sieden, dann stieg das Thermometer langsam bis 110° und von da rasch bis 215°, bei welcher Temperatur so gut wie alles überging; bei 140° wurde die Vorlage gewechselt. Die erste Fraction löste sich in Wasser vollständig, die zweite dagegen liess beim Eintragen in Wasser ein Oel zu Boden sinken, das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig war, und so rein erhalten werden konnte. Mit Chlorcalcium getrocknet, stellt es eine farblose, wasserklare Flüssigkeit dar, von scharfem, an Säurechloride erinnernden Geruch, welche bei niederer Temperatur zu grossen strahligen Blättern erstarrt und zwischen 199° und 215° unzersetzt siedet. Spec. Gewicht = 1,694. Die Analysen führten auf die Zusammensetzung C_4Cl_6O.

Mit concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler längere Zeit auf sehr hohe Temperatur erhitzt, verschwindet dieses Chlorid unter Salzsäureentwicklung, beim Erkalten scheiden sich aus der Schwefelsäure grosse tafelförmige weisse Blätter ab. Die ganze Masse wurde in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether filtrirt und abgedunstet. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit schied, in heisses Wasser eingetragen, noch etwas unzersetztes Chlorid ab. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, sie hinterliess nach dem Eindampfen eine weisse Masse, die stark hygroskopisch ist. Sie wurde nach Möglichkeit von dem mechanisch anhaftenden Wasser durch Abpressen befreit und dann erwärmt. Dabei wurde beobachtet, dass nach dem Schmelzen weisse Krystallblättchen sublimirten, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzen und die nach mehrmaliger Sublimation vollständig rein sind. Diese Blättchen sind nicht mehr hygroskopisch, sie lösen sich schwer, aber schliesslich vollständig in Wasser. Dampft man die Lösung ein, so erhält man dieselbe hygroskopische Masse wie zuvor.

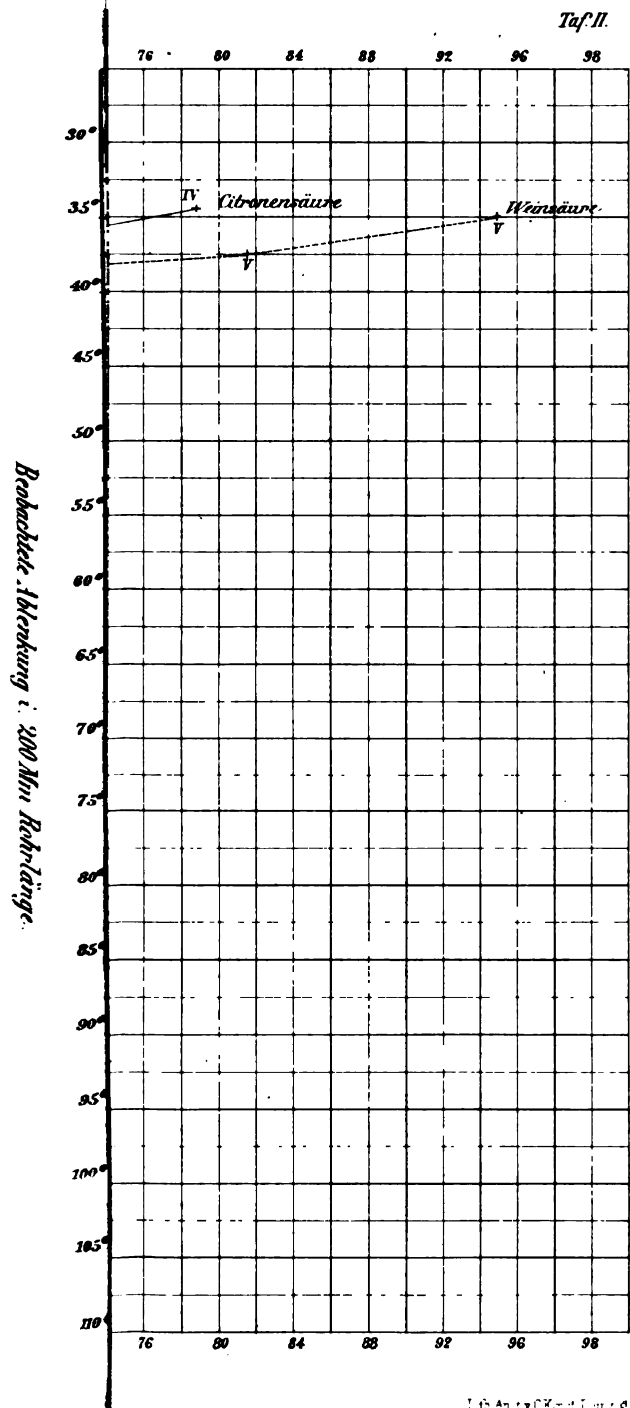
Der als Säureanhydrid zu betrachtende Körper hat den Schmelzpunkt 119,5° und ist chlorhaltig. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_4Cl_2O_3$, vielleicht ist derselbe das noch unbekannte Dichlormaleïnanhydrid $C_2Cl_2\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$.

Die weitere Untersuchung der durch verschiedene Reactionen des Chlorides entstehenden Körper, ebenso wie die Untersuchung der Endprodukte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Weinsäure und Citronensäure (welch' letztere, wie ich gefunden, ebenfalls ein durch Wasser nicht zersetzbares Oel giebt, das gegen 270° siedet) möchte ich mir hierdurch vorbehalten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1883.



Lith Anst v C Kirst, Leipzig


Taf. II.
76
80
84
88
92
96
98
30°
35°
40°
45°
50°
55°
60°
65°
70°
75°
80°
85°
90°
95°
100°
105°
110°
IV
Citronensäure
Weinsäure
V
V
Beobachtete Ablenkung i. 200 Mm Rohrlänge.
Lith. Anst. v. C. Kirst Leipzig

Ueber die Produkte der trocknen Destillation von Paraoxybenzoësäure;

von

Arthur Klepl.

Die Paraoxybenzoësäure wurde vor 20 Jahren im Kolbe'schen Laboratorium (in Marburg) gleichzeitig und von einander unabhängig von Constantin Saytzeff[1]) und von Georg Fischer[2]) entdeckt, von ersterem aus Anissäure gewonnen, von letzterem aus der von ihm auch entdeckten und „Paranitrobenzoësäure" genannten Verbindung. Beide beobachteten, dass die Paraoxybenzoësäure in der Hitze schmilzt und in Phenol und Kohlensäure zerfällt.

Später haben Hlasiwetz und Barth die Paraoxybenzoësäure trocken destillirt.[3]) Sie erhielten einen braunen, geblähten Rückstand, welchen sie nicht näher untersuchten, im Destillat Phenol, Paraoxybenzoësäure und eine in heissem Wasser schwer lösliche Substanz, welche ohne Zweifel die unten beschriebene Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure gewesen ist.

Schliesslich stellte Hartmann[4]) durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf paraoxybenzoësaures Ammon, sowie auch auf Paraoxybenzoësäure selbst, einen Körper dar, welcher unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln war, aber, mit concentrirter Kalilauge gekocht, paraoxybenzoësaures Kali bildete. Er vermuthete, dass dies ein Anhydrid der Paraoxybenzoësäure sei, gewann aber durch seine Analysen keinen Aufschluss über die Zusammensetzung desselben. Desgleichen erhielt Baumann[5]), als er paraoxybenzoëäther-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 127, 129.

[2]) Das. 127, 137. Beide Abhandlungen finden sich auch in: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg, und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen" (Braunschweig, Frdr. Vieweg u. Sohn), Seite 415 u. 421.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 134, 275.

[4]) Dies. Journ. [2] 16, 49.

[5]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1916.

schwefelsaures Kali über 250° erhitzte, neben schwefelsaurem Kali eine gelbe Substanz, welche er für ein Anhydrid der Paraoxybenzoësäure hielt, ohne sie eingehender zu prüfen.

Vorliegende Arbeit entsprang der Absicht, zu untersuchen, ob bei der Destillation von Paraoxybenzoësäure eine glatte Zersetzüng in Phenol und Kohlensäure stattfindet, beziehentlich, welches die ausserdem bei diesem Vorgange auftretenden Produkte sind. Verfasser hat schon früher mitgetheilt[1]), dass hierbei nur die eine Hälfte der Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure, die andere in Anhydrid und Wasser zerfällt.

Herr Prof. Kolbe hatte die Güte, mir mehrere Kilo von der, in der Fabrik des Herrn Dr. v. Heyden dargestellten, schon ziemlich reinen Paraoxybenzoësäure zur Verfügung zu stellen, so dass ich in den Stand gesetzt war, den Verlauf jenes Vorganges in seinen Einzelnheiten einer gründlichen, experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Erwärmt man chemisch reine Paraoxybenzoësäure im Metallbade, so schmilzt sie zu einer nur wenig gelb gefärbten Flüssigkeit, welche erst über 300° anfängt, Kohlensäure zu entwickeln. Sie scheint dann zu kochen. Phenol und Wasser destilliren ab. Das entweichende Gas wird bis zu Ende der Operation von Kalilauge vollständig absorbirt. Die kochende Säure trübt sich plötzlich. Eine weissliche Flüssigkeit beginnt sich auf dem Boden der Retorte anzusammeln und nimmt mehr und mehr an Volum zu. Man lässt während dem die Temperatur des Metallbades allmählich bis gegen 350° steigen. Dann erstarrt schliesslich der Retorteninhalt zu einer gelblich weissen, amorphen, blasigen Masse, welche dem Salicylid und dem Glykolid höchst ähnlich ist, und welche ich daher Paraoxybenzid nennen will.

I. Paraoxybenzid: $C_7H_4O_2$.

Der auf die eben beschriebene Weise erhaltene Rückstand wird fein zerrieben und mit absolutem Alkohol aus-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 525.

gekocht, bis dieser bei reichlicher Verdünnung mit Wasser sich kaum noch trübt. Das nun reine Paraoxybenzid trocknet man bei 150°.

Die Analyse des so erhaltenen Pulvers gab folgende, unter 1. angeführte Zahlen:

1) 0,2165 Grm. gaben 0,5540 Grm. CO_2 und 0,0740 Grm. H_2O.
2) 0,2320 „ „ 0,5960 „ „ „ 0,0785 „ „

Berechnet für $C_7H_4O_2$.		Gefunden. 1.	2.
C	= 70,00 %	69,84	70,10
H	= 3,33 „	3,79	3,75

Da das Paraoxybenzid weder schmilzt, noch unverändert in Lösung gebracht und so krystallisirt erhalten werden kann, so wurde folgender Weg eingeschlagen, um nachzuweisen, dass die Substanz ein chemisches Individuum und nicht etwa ein Gemenge ist. 50 Grm. davon wurden mit starkem Barytwasser gekocht und 20 Grm. dadurch zerstört. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser und heisser Salzsäure bis zur Entfernung allen Baryts ausgewaschen, getrocknet, mit absolutem Alkohol ausgezogen und abermals scharf getrocknet. Die Analyse gab die unter 2. angeführten Zahlen, welche mit den zuerst erhaltenen übereinstimmen, so dass man Ursache hat, das Paraoxybenzid als einheitliche Substanz anzusehen.

Um Paraoxybenzid in grösserer Menge darzustellen, trocknet man die durch Umkrystallisiren gereinigte Paraoxybenzoësäure auf dem Wasserbade zur Entfernung des Krystallwassers und destillirt in Portionen von 100—200 Grm., zweckmässig in geräumigen Kochflaschen mit seitlich gebogenem, weiten Halse. Die Erwärmung geschieht am besten über einem Gasofen in dem aufsteigenden, heissen Luftstrome, mit der Vorsicht, dass der Kolben mindestens drei Finger breit über die Flammen zu stehen kommt. Die nicht absolut reine Paraoxybenzoësäure beginnt schon bei 220° sich zu zersetzen und bei 260° ist die Kohlensäureentwicklung in vollem Gange, ohne dass, was nur bei ungenügend gereinigter Paraoxybenzoësäure geschieht, ein Aufschäumen stattfindet. Die Temperatur steigt nun allmählich bis über 300°.

Das Destillat condensirt man in einer vorgelegten, weiten Glasröhre, deren unteres Ende in einem Becherglase steht, und behandelt es weiter, wie im III. Abschnitt dieser Abhandlung angegeben ist. Nach beendeter Destillation zerschlägt man die Kochflaschen, zerreibt und siebt gleichmässig fein die darin enthaltenen Kuchen, zieht das Pulver mit heissem, absolutem Alkohol bis zu dem oben bezeichneten Punkte aus und trocknet scharf. Man erhält so etwa 33 % der angewandten Paraoxybenzoësäure an reinem Paraoxybenzid.

Dasselbe ist ein weisses, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Es schmilzt nicht, zersetzt sich unter Verkohlung über 350°. Im Probirröhrchen rasch erhitzt, giebt es zum Husten reizende Dämpfe aus.

Durch concentrirte, kochende Kalilauge wird es vollständig in Paraoxybenzoësäure übergeführt, von Natronlauge schwieriger, von Ammoniak und kohlensaurem Natron kaum angegriffen. Wird es in kochendem Alkohol zwei Tage lang mit Salzsäuregas behandelt, so erleidet es keine Veränderung. Auch kochende verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein. Erhitzt man es damit im Einschmelzrohr auf 200°, so zerfällt es glatt in Kohlensäure und Phenol. Bei etwas niederer Temperatur und kurzer Einwirkung findet man zuweilen noch Krystalle von Paraoxybenzoësäure. Diese entsteht also zuerst unter Aufnahme von Wasser,

$$C_7H_4O_2 + H_2O = C_7H_6O_3,$$

dann spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.[1])

Paraoxybenzoësulfonsäure: $C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ COOH \\ SO_2OH \end{matrix}\right\}OH.$

Erwärmt man Paraoxybenzid mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so löst es sich unter Bildung derselben Paraoxybenzoësulfonsäure, welche auch aus Paraoxybenzoësäure selbst durch gleiche Behandlung entsteht. Man trägt in fünf Theile warmer Schwefelsäure einen Theil Paraoxybenzid, beziehentlich entwässerte Paraoxybenzoësäure,

---

[1]) Graebe, Ann. Chem. Pharm. 139, 143.

ein und digerirt den dicken Brei auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe davon in Wasser löst. Fügt man nun unter Umschütteln Wasser so lange hinzu, bis alles gelöst ist, so krystallisirt beim Erkalten die Paraoxybenzoësulfonsäure in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln.[1])

Man saugt den grössten Theil der Schwefelsäure ab, löst, um das Barytsalz darzustellen, den Rückstand in viel heissem Wasser, neutralisirt mit Baryt und filtrirt heiss. Das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten aus, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, und setzt sich daraus in farblosen, stark glänzenden, schräg abgeschnittenen Prismen ab. Es hat die Zusammensetzung:

$$(C_6H_3)_2\left\{\begin{matrix}(SO_3)_2\,Ba\\(CO_2)_2\,Ba\end{matrix}\right\}(OH)_2 + 8H_2O.$$

Sieben Moleküle Wasser entweichen daraus leicht bei 120°—130°, das achte noch nicht bei 190°, wo das Salz sich schon zu zersetzen beginnt. Von den folgenden beiden Analysen wurde die erste mit dem aus Paraoxybenzid, die zweite mit dem aus Paraoxybenzoësäure dargestellten Barytsalz der Sulfonsäure ausgeführt.

1) 1,4050 Grm. verloren bei 160°—170° 0,2100 Grm. Wasser.
2) 3,8390 „ „ „ 120°—130° 0,5685 „ „
„ 160°—170° 0,5735 „ „

1) 0,7710 Grm. gaben 0,4275 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,5745 „ „ 0,3145 „ „

Berechnet für $C_{14}H_8S_2O_{12}Ba_2 + 8aq.$		Gefunden. 1.	2.
H_2O für 7 Mol.	= 14,82 %	14,95	14,81 14,94
Ba	= 32,24 „	32,25	32,18

Aus dem Barytsalz wird das Silbersalz durch Zersetzung mit schwefelsaurem Silber erhalten. Es krystallisirt aus dem eingedampften Filtrat in undeutlichen, derben, etwas gebräunten Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten.

---

[1]) Auch die Oxybenzoësäure und Salicylsäure werden schon durch englische Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt. Die Oxybenzoësäure bildet, wie die Paraverbindung, ein sehr schwer lösliches, saures Kalisalz, welches in gut ausgebildeten, sechseckigen Blättchen ausfällt.

Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes:

0,4045 Grm. gaben 0,2020 Grm. Ag.

Berechn. für $C_7H_4SO_6Ag_2$.			Gefunden.
Ag	=	50,00 %	49,94

Es ist also Paraoxybenzoësulfonsäure durch unmittelbare Vereinigung von Schwefelsäure mit Paraoxybenzid, gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$C_7H_4O_2 + SO_4H_2 = C_7H_6SO_6.$$

Als eine für die Paraoxybenzoësulfonsäure charakteristische Reaction erkannte ich die Bildung eines in kaltem Wasser noch schwerer, als cremor tartari, löslichen, sauren Kalisalzes, welches sehr gut dazu dienen kann, die Sulfonsäure von Schwefelsäure zu befreien. Man löst zu diesem Zwecke ohne weiteres den, nach der Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraoxybenzoësäure erhaltenen Brei in dem zehnfachen Volum Wasser und fügt so lange starke Kalilauge hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, wobei die Flüssigkeit stark sauer bleiben muss. Man lässt mehrere Stunden zur Abkühlung und völligen Ausscheidung des Salzes stehen. Dann wird die verdünnte Schwefelsäure abfiltrirt, und das Salz aus heissem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, umkrystallisirt. Aus einer zweihundertfach verdünnten Lösung der Paraoxybenzoësulfonsäure entsteht durch Zusatz von Schwefelsäure und etwas Kalilauge bald eine Trübung, dann eine Ausscheidung des Kalisalzes in Krystallen. Man erhält so die Paraoxybenzoësulfonsäure leicht in der handlichen Form eines Kalisalzes, welches unmittelbar dazu dienen kann, daraus durch Schmelzen mit Kali Protocatechusäure darzustellen. Suspendirt man es in Wasser und fügt so viel Kalilauge hinzu, als zur Lösung erforderlich ist, so erhält man das neutrale Salz, welches mit den Chloriden der Erdmetalle oder schweren Metalle deren paraoxybenzoësulfonsaure Salze als krystallinische Ausscheidungen liefert.

Das saure paraoxybenzoësulfonsaure Kali krystallisirt aus einer dünnen, warmen, wässrigen Lösung in quadratischen Prismen und Tafeln, bei grosser Verdünnung in rechteckigen, quer gerieften Blättchen.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

1,3590 Grm. gaben bei 150° 0,0880 Grm. Wasser ab.
0,6085 „ des wasserfreien Salzes gaben 0,2045 Grm. K_2SO_4.

Berechn. für $C_7H_5SO_6K+H_2O$.		Gefunden.
H_2O	= 6,57 %	6,48
K	= 14,23 „	14,08

Die aus Paraoxybenzid, wie aus Paraoxybenzoësäure dargestellten Sulfonsäuren liefern beide dasselbe charakteristische Kalisalz. Auch werden beide, sowie ihre Salze, durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt, durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge nicht verändert, durch Schmelzen mit Aetzkali aber in Protocatechusäure übergeführt, welche in Nadeln aus Wasser krystallisirt, in Benzol unlöslich ist, mit Eisenchlorid, gewöhnlicher und ammoniakalischer Silberlösung und Bleizucker die charakteristischen Reactionen zeigt und gegen 197° schmilzt.

Die durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Paraoxybenzoësäure dargestellte Paraoxybenzoësulfonsäure zeigt die gleiche Reaction mit Eisenchlorid und giebt mit Aetzkali geschmolzen auch Protocatechusäure.[1]) Jedoch finden nach der citirten Abhandlung einige kleine Differenzen statt, so dass die Identität beider Säuren noch nachzuweisen bleibt.

Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOC_6H_5\end{matrix}\right\}OC_6H_5.$$

Wird Paraoxybenzid in einer Retorte über freiem Feuer rasch erhitzt, so verkohlt es fast vollkommen, und nur wenig unreines Phenol geht über. Ein ziemlich einheitliches, krystallisirbares Destillat erhält man dagegen auf folgende Weise. Man bringt in eine Retorte von 50 Ccm. Inhalt 20 Grm. Paraoxybenzid und leitet durch das Pulver vermittelst einer schwer schmelzbaren, von einer Metallhülse umgebenen Röhre einen langsamen Strom von Kohlensäure. Dann taucht man die Retorte in ein Metallbad und macht die Metallhülse rothglühend. Die durchstreichende Kohlensäure wird hier-

[1]) Kölle, Ann. Chem. Pharm. 164, 154.

durch auf 170°—200° vorgewärmt. Bis 350° bleibt das Paraoxybenzid fast unverändert. Während die Temperatur des Metallbades sehr langsam auf 400° gesteigert wird, bilden sich in der Retorte Dämpfe, welche im Halse zu einer weichen, weissen Masse erstarren. In der Retorte bleibt viel Kohle zurück.

Man sammelt eine Anzahl so gewonnener Destillate. krystallisirt einmal aus absolutem Alkohol, wodurch das Oel entfernt wird, dann aus Eisessig, um eine geringe Menge in kaltem Eisessig schwer löslicher Substanz zu entfernen. Man versetzt die Eisessiglösung mit viel Wasser und krystallisirt den flockigen Niederschlag aus 30proc. Alkohol um. Man erhält so weisse, fettglänzende Schüppchen, welche bei 73° bis 78° schmelzen, in hoher Temperatur, ohne zu sieden, sich unverändert verflüchtigen und dabei angenehm nach Phenyläther riechen. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether. Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser.

Analyse der bei 50° getrockneten Substanz:

1) 0,2170 Grm. gaben 0,6250 Grm. CO_2 und 0,0995 Grm. H_2O.
2) 0,2960 „ „ 0,8510 „ „ „ 0,1325 „ „

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$.		Gefunden. 1.	2.
C	= 78,62 %	78,60	78,44
H	= 4,83 „	5,10	4,97

Folgende Versuche lassen die Substanz als Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOC_6H_5\end{matrix}\right\}OC_6H_5$ erkennen.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird sie in Phenol und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$ gespalten. Versucht man jene Substanz zu ätherificiren, so wird Phenol abgespalten und ein flüssiger Aethyläther gebildet, aus welchem durch Verseifen mit Kalilauge, Ansäuern, Extrahiren mit Aether wiederum die Säure $C_{13}H_{10}O_3$ gewonnen wird. Diese erhält man aus Chloroform in sargähnlichen Prismen gut krystallisirt, welche auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 159,5° schmelzen.

Analyse der bei 120° getrockneten Säure:

0,3465 Grm. gaben 0,9250 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{12}H_{10}O_3$.			Gefunden.
C	=	72,89 %	72,81
H	=	4,67 „	4,82

Diese Säure bildet einen flüssigen Aethyläther und mit Alkalien gut krystallisirende Salze. Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie nur schwer und theilweise in ein gemischtes Säureanhydrid übergeführt, welches aus Weingeist in Nadeln von 88° Schmelzpunkt krystallisirt und durch Kochen mit Natronlauge wieder in die Säure zurückverwandelt wird. Aus den Mutterlaugen erhält man unveränderte Säure vom Schmelzpunkt 159°.

Schmilzt man einen Theil dieser Säure mit vier Theilen krystallisirtem Aetzbaryt und erhitzt mässig unter Umrühren, bis alles Krystallwasser verjagt ist, bringt dann schnell das innige Gemenge in eine Retorte und erhitzt im Metallbade auf 350°, so destillirt ein farbloses, öliges, stark lichtbrechendes Liquidum über, welches chemisch reiner Phenyläther ist. In Kältemischung krystallisirt er in langen Nadeln, welche bei 27°—28° schmelzen und den charakteristischen Geruch nach Geranium besitzen. Der geschmolzene Phenyläther krystallisirt auch bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit einem Phenylätherkrystall in besonders schönen, langen, breiten, vierseitigen Prismen. Löst man ihn in wenig Schwefelkohlenstoff und lässt unter Abkühlung Brom hinzutropfen, so erstarrt bald das Ganze. Durch Umkrystallisiren aus 90grädigem Alkohol erhält man den Dibromphenyläther in schönen Krystallblättern vom Schmelzpunkt 59°.[1])

Analyse der bei 30° getrockneten Substanz:

0,2640 Grm. gaben 0,3015 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_8Br_2O$.			Gefunden.
Br	=	48,78 %	48,60

Der nach der Destillation hinterbliebene Rückstand

[1]) Hoffmeister, Ann. Chem. Pharm. 159, 200. — Merz und Weith, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 189.

braust mit Säuren stark auf. Es hat also eine Spaltung der Säure $C_{13}H_{10}O_3$ in Kohlensäure und Phenyläther stattgefunden, ähnlich wie Anissäure unter gleichen Umständen in Kohlensäure und Anisol zerfällt. In dem barythaltigen Rückstande war aber eine geringe Menge Phenol und Paraoxybenzoësäure vorhanden, so dass man berechtigt ist, anzunehmen, dass die Säure $C_{13}H_{10}O_3$ von 159,5° Schmelzpunkt ein carboxylirter Phenyläther, und zwar Phenylparaoxybenzoësäure ist; das heisst: Paraoxybenzoësäure, in welcher Phenyl das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls vertritt. Dies wird durch folgende Formel veranschaulicht:
$C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COOH \end{matrix}\right\}OC_6H_5$.

Paraoxybenzid giebt demnach, der trocknen Destillation unterworfen, Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{matrix}\right\}OC_6H_5,$$

und es sei noch besonders erwähnt, dass dasselbe Produkt, nur weniger rein, auch ohne Anwendung eines Kohlensäurestromes erhalten wird.

Julin's Chlorkohlenstoff: C_6Cl_6.

Destillirt man Paraoxybenzid im Chlorstrome auf dieselbe Weise, wie vorhin mit Kohlensäure beschrieben wurde, nur dass man gleiche Theile Paraoxybenzid und gepulverten Bimsstein mischt, um dem Chlor eine möglichst grosse Oberfläche darzubieten, so geht eine sehr geringe Menge eines Oels in die Vorlage über. Dasselbe riecht stechend und ist ein Gemenge chlorhaltiger Substanzen, für deren Trennung und Untersuchung die entstandene Quantität nicht ausreicht. Ausserdem sublimiren reichlich glänzende, lange Nadeln, welche, mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt, völlig geruchlos, durch Reiben stark elektrisch werden und bei 222° schmelzen. Sie sublimiren leicht und schön, sind in kaltem Alkohol kaum, in heissem wenig, in Aether leichter, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Das sind die Eigenschaften von Julin's Chlorkohlenstoff.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

0,1500 Grm. gaben 0,1405 Grm. CO_2 und 0,0030 Grm. H_2O.
0,1445 „ „ 0,4845 „ AgCl.

Berechnet für C_6Cl_6.			Gefunden.
C	=	25,26 %	25,53
H	=	— „	0,22
Cl	=	74,73 „	74,26

Die Bildung des Sechsfach-Chlorbenzols aus Paraoxybenzid beweist, dass dieses unter der Einwirkung von Chlor eine tief eingreifende Zersetzung erleidet.

Paraoxybenzonitril: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CN\end{matrix}\right\}OH$.

Ammoniak wirkt schon bei 250° heftig auf das mit Bimsstein gemengte Paraoxybenzid ein. In die Vorlage geht ein gelbliches Oel über, welches bald krystallinisch erstarrt. Das Destillat löst sich in heissem Wasser unter Ausgabe von Ammoniak, welches in molecularer Verbindung mit Phenol vorhanden ist. Aus dieser ammoniakalischen Lösung zieht Aether Phenol und einen Theil unreines Paraoxybenzonitril aus. Die ammoniakalische Flüssigkeit säuert man an, wobei sie aufbraust, und erhält nun durch Ausziehen mit Aether reines Paraoxybenzonitril, welches, nachdem der Aether abgedampft ist, mit warmem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle aufgekocht wird und beim Abkühlen des Filtrates in grossen rhombischen Tafeln ausfällt, brennend schmeckt und bei 112°—113° schmilzt. Mit Kali gekocht giebt es Ammoniak aus und wird in Paraoxybenzoësäure übergeführt.[1]) Dasselbe wurde mit einer von Hartmann dargestellten Probe verglichen. Beide Substanzen waren durchaus identisch.

Analyse des bei 80° getrockneten Nitrils:

0,2370 Grm. gaben 23,5 Ccm. Stickstoff bei 753 Mm. Barometerstand und 9°.

Berechnet für C_7H_5ON.			Gefunden.
N	=	11,76 %	11,81

Aus Paraoxybenzid und Ammoniak bildet sich demnach

[1]) Hartmann, dies. Journ. [2] 16, 55.

unter Abspaltung von Wasser Paraoxybenzonitril: $C_7H_4O_2 + NH_3 = H_2O + C_7H_5ON$. Das frei werdende Wasser führt einen anderen Theil Paraoxybenzid in Paraoxybenzoësäure über, welche sich bei der hohen Temperatur in Gegenwart von Ammoniak in Kohlensäure und Phenol zerlegt[1]), so dass kohlensaures Ammon und Phenolammon entstehen.

Im Anschluss an diesen Versuch wurde noch experimentell der Nachweis geführt, dass Paraoxybenzid, mit überhitztem Wasserdampf destillirt, bei 250° Paraoxybenzoësäure liefert, welche, unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Phenol, in die Vorlage überdestillirt.

Erhitzt man Paraoxybenzid in gleicher Weise, wie im Chlorstrome, in Salzsäuregas, schwefliger Säure oder wasserfreier Blausäure, so verkohlt es, ohne irgend ein merkliches Destillat zu liefern.

Parachlorbenzoëtrichlorid: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CCl_3\end{matrix}\right\}Cl$.

Wird Paraoxybenzid mit Fünffach-Chlorphosphor destillirt, so erfolgt keine erhebliche Einwirkung. Wohl aber geschieht dies, wenn man einen Theil Paraoxybenzid mit fünf Theilen Fünffach-Chlorphosphor sechs Stunden lang im Einschmelzrohr auf 290°—300° erhitzt. Der Röhreninhalt ist dadurch flüssig geworden. Man destillirt Phosphoroxychlorid ab, trägt den Rückstand in kochendes Wasser ein und fügt Natronlauge hinzu, bis zur stark alkalischen Reaction. Das Oel ist dann zur Hälfte in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Ansäuern Parachlorbenzoësäure von den unten beschriebenen Eigenschaften ausfällt. Die andere Hälfte des Oels wird mit Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalciumstücken getrocknet. Die Flüssigkeit destillirt unzersetzt bei 240°—260°, verdunstet langsam an der Luft, riecht dem Chlorsalyltrichlorid sehr ähnlich und enthält auch die gleiche Menge Chlor.[2])

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Oeles:

0,2590 Grm. gaben 0,6555 Grm. AgCl.

---

[1]) Smith, dies. Journ. [2] 16, 220.

[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 150, 295.

Berechnet für $C_7H_4Cl_4$.	Gefunden.
Cl = 61,74 %	62,58

Das gefundene Plus an Chlor dürfte von einer Verunreinigung durch einen Chlorkohlenstoff herrühren, welcher nur bei Verarbeitung grosser Quantitäten sich durch wiederholte fractionirte Destillation wird entfernen lassen. Dass das Oel wirklich Parachlorbenzoëtrichlorid ist, wird dadurch bewiesen, dass es, mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, ähnlich wie Chlorsalyltrichlorid in Chlorsalylsäure, unter heftiger Salzsäureentwickelung in Parachlorbenzoësäure umgewandelt wird. Diese ist durch die, schon 110° unter dem Schmelzpunkte beginnende, Sublimation in langen, gleich Drehspähnen geringelten Blättchen, durch ihre Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, aus welchem sie beim Abkühlen in Nädelchen wieder ausfällt, und durch den Schmelzpunkt 236° gut characterisirt.

Behandelt man das oben erwähnte Gemenge von Parachlorbenzoylchlorid und Parachlorbenzoëtrichlorid nochmals mit fünfach Chlorphosphor, so gelingt es, fast allen Sauerstoff des Paraoxybenzids durch Chlor zu ersetzen. Die Einwirkung des Fünfach-Chlorphosphors auf Paraoxybenzid lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_7H_4O_2 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_7H_4Cl_4.$$

Das Paraoxybenzid gibt sich nach seiner Entstehung, sowie nach seinem Verhalten gegen Kalilauge, verdünnte Schwefelsäure und Wasserdampf unzweideutig als Anhydrid der Paraoxybenzoësäure zu erkennen; alle damit angestellten Reactionen lassen sich mit Hülfe dieser Annahme ungezwungen erklären. Es bleibt aber noch zu erforschen, in welcher Weise diese Anhydridbildung stattgefunden hat. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Verbindungen, welche als Muttersubstanzen des Paraoxybenzids anzusehen sind, geben hierüber Aufschluss.

II. Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure.[1])

Der bei der Darstellung von Paraoxybenzid durch Destillation der Paraoxybenzoësäure erhaltene Kuchen wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Dieser alkoholische Auszug hinterlässt, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, eine gelbliche, schmierige Masse, aus welcher durch Auskochen mit Chloroform ein harzähnlicher Körper entfernt wird. Was Chloroform ungelöst lässt, krystallisirt man mehrere Male aus 75 Theilen kochendem, absoluten Alkohol um (von etwa ungelöster Substanz filtrirt man ab) und erhält so:

Zweifach Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure,

$$C_6\left\{\begin{matrix}CO.OH\\H_4\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right)\right).$$

Diese Formel gibt dem Gedanken Ausdruck, dass die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure ein Derivat der Paraoxybenzoësaure ist. Fasst man die Paraoxybenzoësäure, als ein carboxylirtes Phenol auf, so wird ihre Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO.OH\end{matrix}\right\}OH$. Das Radical der Paraoxybenzoësäure, welches zu ihr in derselben Beziehung steht, wie Acetyl zur Essigsäure, das einwerthige Paraoxybenzoyl, hat demnach die Zusammensetzung: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH$.

Dieses einwerthige Radical vermag, wie Acetyl, das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls der Paraoxybenzoësäure zu vertreten. Es resultirt Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO.OH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right)$. Diese soll nachher beschrieben werden. Sie enthält, wie die Paraoxy-

[1]) Der nicht ganz correcte, weil mit der im Folgenden dargelegten Auffassung der Constitution dieser Verbindung nicht ganz im Einklang stehende Name „Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure" ist für den unförmigen Namen Paraoxybenzoylparaoxybenzoylparaoxybenzoësäure gebraucht.

benzoësäure selbst, ein Phenolhydroxyl. Wenn dessen Wasserstoff durch Paraoxybenzoyl vertreten wird, entsteht Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure, das ist die „Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure“ genannte Substanz, deren Formel oben angeführt wurde. Die im folgenden beschriebene Verbindung hat vermuthlich diese Constitution.

Sie wird auf die oben beschriebene Weise als weisses, kaum krystallinisches Pulver erhalten, welches sich schwer in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser und Chloroform löst. Ein Theil Säure braucht 75 Theile kochenden, und 220 Theile kalten, absoluten Alkohol zur Lösung. — Analysen: 1. und 2. sind mit Substanzen ausgeführt, welche, wie eben angegeben, erhalten wurden; 3. und 4. mit, nach dem im nächsten Abschnitte beschriebenen Verfahren dargestellten Präparaten; getrocknet bei 130°.

1) 0,2595 Grm. gaben 0,6350 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O.
2) 0,2180 „ „ 0,5330 „ „ „ 0,0770 „ „
3) 0,2210 „ „ 0,5400 „ „ „ 0,0760 „ „
4) 0,3830 „ „ 0,9375 „ „ „ 0,1300 „ „

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_7$.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C	= 66,66 %	66,74	66,65	66,65	66,73
H	= 3,70 „	3,85	3,85	3,80	3,78

Die Säure schmilzt bei 280°. Sie ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge, kohlensaurem Natron, Ammoniak. Bei längerem Stehen in alkalischer Lösung geht sie in Paraoxybenzoësäure über, während sie mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu verändern. Um ihr Natronsalz darzustellen, suspendirt man sie in wenig Wasser und fügt unter Umrühren genau so viel Natronlauge hinzu, als zur Lösung erforderlich ist. Nach kurzer Zeit entsteht ein nadelig-krystallinischer Niederschlag.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Salzes:

1) 0,1755 Grm. gaben 0,0220 Grm. Na_2CO_3.
2) 0,5300 „ „ 0,0670 „ „

Berechnet für $C_{21}H_{13}O_7Na$.	Gefunden. 1.	2.
Na = 5,75 %	5,41	5,50

Das Salz ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge.

Die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure giebt, wenn man sie zu ätherificiren versucht, Paraoxybenzoësäureäther:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO_2H\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right)\right) + 3\,C_2H_5OH$$

$$= 3\,C_6\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\H_4\end{matrix}\right\}OH + H_2O.$$

Wird sie mit Essigsäureanhydrid bis nahe zum Sieden des letzteren erhitzt, so entsteht eine Acetylverbindung, $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O.C_2H_3O\right)\right)$, welche aus der erkaltenden Flüssigkeit in seideglänzenden Nädelchen krystallisirt. Man trennt vom Essigsäureanhydrid, wäscht mit heissem Alkohol aus, krystallisirt aus Eisessig um und erhält kleine, gut ausgebildete Nadeln, welche unlöslich in Chloroform, leicht löslich in Alkalien sind, bei 230° schmelzen.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,2490 Grm. gaben 0,6000 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{21}H_{13}O_7.C_2H_3O$.	Gefunden.
C = 65,71 %	65,70
H = 3,81 „	3,89

Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure,

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right).$$

Die Destillation der Paraoxybenzoësäure verläuft in zwei Phasen, welche durch die plötzlich eintretende Trübung der in Zersetzung begriffenen Säure getrennt sind. In der ersten Phase werden hauptsächlich Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure gebildet, doch auch schon eine geringe Menge Paraoxybenzid. Von dem Momente der Trübung an nimmt der Gehalt an Paraoxybenzid rasch zu.

Um Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure darzustellen, unterbricht man die Destillation, wenn die sich zersetzende

Paraoxybenzoësäure etwa 15 % an Gewicht verloren hat. Das dauert ungefähr halb so lange, als bis die Trübung beginnt. Der erstarrte Kuchen enthält Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure, welche aus Paraoxybenzoësäure neben Wasser entstanden ist:

$$2\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}OH = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right) + H_2O.$$

Der Kuchen wird zerrieben, mit Chloroform ausgekocht, um eine harzige Substanz zu entfernen, getrocknet, mit Wasser ausgekocht, um unzersetzte Paraoxybenzoësäure wegzunehmen, dann zur Lösung der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure mit heissem 50proc. Alkohol ausgezogen. Aus dem Rückstande kann Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure von dem Paraoxybenzid durch absoluten Alkohol getrennt und, wie oben angegeben, rein dargestellt werden. Von der 50proc. alkoholischen Lösung der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure wird der grösste Theil des Alkohols abgedunstet und die nach dem Erkalten der Lösung ausgefallene Säure aus 30grädigem Alkohol unter Entfernung des darin schwer Löslichen umkrystallisirt. Sie muss sich in wenig absolutem Alkohol lösen, aus dieser Lösung auf Zusatz von sehr viel Wasser gefällt und durch Erwärmen wiederum klar gelöst werden. Sie krystallisirt in mikroskopischen, kurzen Nadeln, schmilzt bei 261°, ist in kochendem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Phenoldämpfen verflüchtigt sie sich in geringer Menge und wird daher auch im Destillat der Paraoxybenzoësäure gefunden. Die folgende Analyse 2 wurde mit einer solchen, aus dem Destillat erhaltenen Säure ausgeführt.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

1) 0,2970 Grm. gaben 0,7075 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O.
2) 0,4430 „ „ 1,0545 „ „ „ 0,1595 „ „

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5$.		Gefunden. 1.	2.
C	= 65,11 %	64,95	64,94
H	= 3,88 „	3,72	4,00

Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure ist in Alkalien leicht löslich, wird aber in diesen Lösungen schon in der Kälte in

kurzer Zeit in Paraoxybenzoësäure umgewandelt, ähnlich, wie Paraoxybenzoësäurephenyläther unter gleicher Bedingung in Paraoxybenzoësäure und Phenol zerfällt. Sie vermag aus einer Sodalösung, wenn man sie damit gelinde erwärmt, aber nicht kocht, Kohlensäure auszutreiben und giebt dann ein leicht lösliches Natronsalz, welches in Blättchen krystallisirt.

Analyse des bei 130° getrockneten Salzes:

0,3685 Grm. gaben 0,0675 Grm. Na_2CO_3.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5Na$.	Gefunden.
Na = 8,20 %	8,08

Aus der concentrirten Lösung des Natronsalzes entstehen auf Zusatz von Chlorbariumlösung zwei Barytsalze. Das eine fällt sofort aus, ist undeutlich krystallinisch und enthält kein Krystallwasser. Aus den Mutterlaugen krystallisirt ein anderes, mit viel Krystallwasser, in gut ausgebildeten, gerade abgeschnittenen, langen Blättchen.

Analyse 1) des bei 130° getrockneten, wasserfreien Salzes; 2) des bei 150° getrockneten, wasserhaltigen Salzes:

1) 0,5485 Grm. gaben 0,1625 Grm. $BaCO_3$.
2) 0,0725 „ „ 0,0220 „ „

Berechnet für $(C_{14}H_9O_5)_2Ba$.	Gefunden. 1.	2.
Ba = 21,05 %	20,60	21,10

Wird Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so entsteht eine Acetylverbindung, $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O.C_2H_3O\right)$, welche in Alkohol, Aether, Chloroform etwas, in Alkalien leicht löslich ist, aus Eisessig gut in Blättchen krystallisirt, bei 216,5° schmilzt.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,3015 Grm. gaben 0,7095 Grm. CO_2 und 0,1140 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{14}H_9O_5.C_2H_3O$.	Gefunden.
C = 64,00 %	64,18
H = 4,00 „	4,21

Ein zweites Acetyl lässt sich selbst durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 180° nicht einführen.

Im Anschluss an die gut charakterisirten Acetylverbindungen der Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure wurde zur Vergleichung die Acetylparaoxybenzoësäure durch gelindes Erwärmen von Paraoxybenzoësäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Chloroform, worin sie im Gegensatz zur Paraoxybenzoësäure löslich ist, gereinigt. Sie bildet grosse, silberglänzende Blätter, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem schwerer als Paraoxybenzoësäure und nicht ohne theilweise Zersetzung löslich sind, bei 185° schmelzen.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,2900 Grm. gaben 0,6400 Grm. CO_2 und 0,1190 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_7H_5O_3 . C_2H_3O$.			Gefunden.
C	=	60,00 %	60,21
H	=	4,44 „	4,55

Diese Säure bildet mit Alkalien und Erdalkalien gut krystallisirende Salze.

Um die stufenweise Aenderung der Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure, welche durch den Eintritt von Acetyl, beziehentlich Paraoxybenzoyl, sich vollzieht, anschaulich zu machen, ist folgendes Schema zusammengestellt. Das Zeichen $\overline{P}$ bedeutet darin Paraoxybenzoësäure, die Zeichen $2\overline{P}$ und $3\overline{P}$ stehen für die Namen der aus zwei, resp. drei Molekülen Paraoxybenzoësäure durch Abspaltung von Wasser entstandenen Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren.

	$\overline{P}$	$2\overline{P}$	$3\overline{P}$
Schmelzpunkte:	210°	261°	280°
In heissem Wasser:	leicht löslich	sehr schwer lösl.	unlöslich
In absolutem Alkohol:	sehr leicht lösl.	löslich	schwer löslich
In Chloroform:	kaum löslich	kaum löslich	unlöslich

Acetylverbindungen dieser Säuren:

Schmelzpunkte:	185°	216,5°	230°
In absolutem Alkohol:	leicht löslich	löslich	unlöslich
In Chloroform:	löslich	etwas löslich	unlöslich

Ausser der Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure scheinen noch andere Vielfach-Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäuren zu existiren. Darauf deuten Substanzen hin, welche ich bei Destillation von Paraoxybenzoësäure erhielt, die, ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit wegen, sich nicht isoliren lassen, durch Alkalien in Paraoxybenzoësäure zurückverwandelt werden und doch auch kein Paraoxybenzid sind. Besonders aber sprechen dafür folgende Thatsachen.

Kocht man eine neutral reagirende, concentrirte, wässerige Lösung von paraoxybenzoylparaoxybenzoësaurem Natron, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, welches sich nur schwer durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge in paraoxybenzoësaures Natron überführen lässt.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Pulvers:

0,5160 Grm. gaben 0,0275 Grm. Na_2CO_3.

Berechn. für $C_{56}H_{33}NaO_{17}$.	Gefunden.
Na = 2,30 %	2,31

Die Mutterlauge, aus welcher dieses Pulver ausgefallen ist, reagirt nun alkalisch, und paraoxybenzoësaures Natron ist darin enthalten, so dass die Reaction wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$4\,C_{14}H_9O_5Na = C_{56}H_{33}O_{17}Na + 3\,NaOH.$$

Das frei werdende Alkali bildet zum Theil mit para oxybenzoylparaoxybenzoësaurem Natron paraoxybenzoësaures Natron. Der krystallinische Niederschlag ist demnach vielleicht Siebenfach paraoxybenzoyl-paraoxybenzoësaures Natron.

Ferner: Löst man Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure in kochendem, absolutem Alkohol, fügt das gleiche Volum kochendes Wasser hinzu und eine heisse, verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, bis zur Neutralisation, so fällt ein weisses Pulver.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Pulvers:

0,5315 Grm. gaben 0,0550 Grm. Na_2CO_3.

Berechn. für $C_{28}H_{17}O_9Na$.	Gefunden.
Na = 4,51 %	4,50

Aus der über dem Pulver stehenden Flüssigkeit erhält man durch vorsichtiges Abdunsten paraoxybenzoylparaoxybenzoësaures Natron krystallisirt. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$2\,C_{21}H_{13}O_7Na = C_{28}H_{17}O_9Na + C_{14}H_9O_5Na.$$

Das ausgeschiedene Pulver ist vermuthlich Dreifach-paraoxybenzoyl-paraoxybenzoësaures Natron. Es scheinen demnach die von zwei, vier und acht Molekülen Paraoxybenzoësäure derivirenden Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren die beständigeren zu sein, ähnlich, wie man von der Salicylsäure überhaupt nur diesen entsprechende, aber kein anderes derartiges Derivat kennt.

Das Verhalten der paraoxybenzoylirten Paraoxybenzoësäuren steht mit der oben dargelegten Auffassung ihrer Constitution in Einklang. Um dies zu zeigen, sei die Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure als Beispiel gewählt. Ihre Reactionen werden erklärt, wenn man sie als Paraoxybenzoësäure betrachtet, in welcher der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Paraoxybenzoyl substituirt ist. Das veranschaulicht die Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right)$.

Sie wird in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung schon in der Kälte in Paraoxybenzoësäure übergeführt; wenn man sie zu ätherificiren versucht, entsteht Paraoxybenzoësäureäther. Ihre weingeistige Lösung reagirt sauer und giebt, wenn man genau mit Alkali neutralisirt, ein Salz, welches nur ein Atom Metall enthält. Wird sie mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so tritt nur ein Acetyl in die Verbindung ein.

Diese Reactionen stehen im Widerspruch mit anderen Betrachtungsweisen, nach welchen die Säure auch als Dehydrid der Paraoxybenzoësäure erscheint. Sie ist dann als ein Derivat des Diphenyls, Phenyläthers oder Benzophenons aufzufassen. Dagegen spricht ihre leichte Zersetzlichkeit in Paraoxybenzoësäure. Sie ist auch nicht das Säureanhydrid der Paraoxybenzoësäure, nämlich Paraoxybenzoyloxyd: $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right)_2O$. Denn in diesem Falle werden sich gleich

leicht zwei Acetyle einführen lassen, während in der Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure nur ein Atom Wasserstoff durch Acetyl substituirbar ist. Man hat mithin Ursache, diese Substanz in dem oben angegebenen Sinne als Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure anzusprechen.

Die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure geht aus der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure in gleicher Weise durch Substitution von Paraoxybenzoyl hervor, wie diese aus der Paraoxybenzoësäure. Ihre Eigenschaften sind wiederum die einer leicht zersetzbaren Oxysäure. Auch in ihr kann ein Atom Wasserstoff durch Paraoxybenzoyl vertreten werden.

Diese Substitution lässt sich beliebig viele Male wiederholt denken. Doch scheinen schliesslich Carboxyl und Phenolhydroxyl ein und desselben Moleküls einer Vielfach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure sich gegenseitig unter Abspaltung von Wasser zu neutralisiren. Diese Constitution hat wahrscheinlich das Paraoxybenzid. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Analyse stehen hiermit in Einklang. Auch, dass es bei der Destillation der Paraoxybenzoësäure zuletzt, und in besonders grosser Menge entsteht, spricht dafür, ihm, den nur vorübergehend und in geringer Menge gebildeten Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren gegenüber eine besondere Stellung anzuweisen, insofern es die Paraoxybenzoylirung zum Abschluss bringt und nicht fähig ist, noch weiterhin in gleicher Weise durch Paraoxybenzoyl substituirt zu werden. Wie viele Moleküle Paraoxybenzoësäure sich an seiner Bildung betheiligen, bleibt unbestimmt.

Unter den fetten Verbindungen entspricht ihm in seinen physikalischen, wie chemischen Eigenschaften am meisten das Glykolid, in den chemischen Eigenschaften auch das Lactid. Das Milchsäureanhydrid scheint der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure analog constituirt zu sein.

III. Paraoxybenzoësäurephenyläther.

Das Destillat von Paraoxybenzoësäure enthält neben viel Phenol noch Wasser, Paraoxybenzoësäure, Paraoxyben-

zoylparaoxybenzoësäure; ausserdem stets auch etwas Paraoxybenzoësäurephenyläther.

Um diesen zu isoliren, entfernt man das Phenol mit Wasserdämpfen und zieht den getrockneten Rückstand mit Chloroform aus. Nur Paraoxybenzoësäurephenyläther geht in Lösung, wird durch Umkrystallisiren aus 30grädigem Alkohol, zuletzt aus Chloroform, in derben, rhombischen Tafeln erhalten, welche auch in Aether löslich, in Wasser ganz unlöslich sind, bei 176° schmelzen, in hoher Temperatur sich verflüchtigen und dabei zum Husten heftig reizende Dämpfe ausgeben. Die verdünnte alkoholische Lösung hat einen brennenden Geschmack.

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

0,3385 Grm. gaben 0,8905 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$.		Gefunden.
C	= 72,90 %	72,86
H	= 4,67 „	4,89

Der Paraoxybenzoësäurephenyläther ist in Natronlauge löslich, zerfällt jedoch darin schon in der Kälte sehr bald in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Leitet man Salzsäure durch seine kochende, alkoholische Lösung, so wird Phenol abgespalten und Paraoxybenzoësäureäthyläther gebildet.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme entsteht Acetylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{matrix} \right\} O\,(C_2H_3O),$$

welchen man vom Anhydrid befreit und dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Er krystallisirt in langen Blättchen von 84° Schmelzpunkt, ist in Aether und Chloroform löslich.

Analyse der bei 50° getrockneten Substanz:

0,2115 Grm. gaben 0,5465 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_9O_3 . C_2H_3O$.		Gefunden.
C	= 70,31 %	70,49
H	= 4,69 „	4,69

Er wird von kalter Natronlauge nicht gelöst, von kochender zersetzt. Essigsäureanhydrid vermag ihn selbst bei 200° nicht höher zu acetyliren.

Die Substanz $C_{13}H_{10}O_3$ von 176° Schmelzpunkt ist also Paraoxybenzoësäurephenyläther, welcher sich vielleicht aus Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure durch Abspaltung von Kohlensäure gebildet hat:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right) - CO_2 = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOC_6H_5\end{matrix}\right\}OH.$$

Hierfür spricht sein Verhalten, welches dem der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure analog ist. Wie diese Säure in kalter, alkalischer Lösung, sowie auch durch Aetherification, in zwei Moleküle Paraoxybenzoësäure zerlegt wird. so der Paraoxybenzoësäurephenyläther unter gleichen Bedingungen in Paraoxybenzoësäure und Phenol.

Er ist isomer mit der vorhin beschriebenen Phenylparaoxybenzoësäure, welche bei 159,5° schmilzt und durch ihre Beständigkeit sich scharf von dem Phenyläther der Paraoxybenzoësäure unterscheidet.

Ein Versuch, diesen Aether direct aus Paraoxybenzoylchlorid darzustellen, misslang. Fünffach-Chlorphosphor bildet mit Paraoxybenzoësäure, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, ein phosphorhaltiges Säurechlorid, so dass bei der Destillation desselben mit Phenol kein Paraoxybenzoësäureäther entsteht.

Es sei noch bemerkt, dass eine früher schon auf etwas anderem Wege dargestellte Substanz[1]) auch im Verlaufe dieser Arbeit erhalten wurde. Bei der vorhin erwähnten Destillation mit Wasserdämpfen geht ein mit Phenol übersättigtes Wasser über, welches, auf etwa 3° abgekühlt, zu einem Gewirre von glänzenden, an den Enden durch Pyramidenflächen zugespitzten, oft über zolllangen, dicken Prismen erstarrt. Lufttrocken werden sie trübe und verdunsten allmählich. Sie schmelzen schon auf der Hand und sind mit Wasser krystallisirtes Phenol.

Analyse der eben lufttrocken gewordenen Substanz:

0,3510 Grm. gaben 0,9015 Grm. CO_2 und 0,2185 Grm. H_2O.

Berechn. für $2C_6H_6O + H_2O$.		Gefunden.
C	= 69,90 %	70,04
H	= 6,79 „	6,92

[1]) Calvert, Zeitschr. Chem. 1865, S. 530.

Veranlassung zu vorstehender Untersuchung gab die Beobachtung, dass Salicylsäure, wenn man sie trocken destillirt, nicht geradeauf in Phenol und Kohlensäure zerfällt, sondern, dass noch eine dritte Substanz gebildet wird. Da jedoch immerhin die Destillation von Salicylsäure einfacher verläuft, als die der analog constituirten Paraoxybenzoësäure, so kann ein Einblick in die hierbei auftretenden Erscheinungen dazu dienen, den oben beschriebenen, complicirteren Vorgang zu erläutern und die dort gewonnenen Resultate zu stützen.

Wird chemisch reine Salicylsäure erhitzt, so beginnt schon bei 200° Zersetzung in Kohlensäure und Phenol, viel Säure geht unzersetzt über. Wenn die Temperatur des Retorteninhaltes auf 250° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage. Ein gelbliches Oel destillirt über. Man wiederholt die gleiche Operation noch mehrere Male mit der zuerst übergegangenen Säure. In der Retorte hinterbleibt schliesslich ein wenig Kohle. Man befreit die vereinten Destillate von Salicylsäure und Phenol mittelst Natronlauge. Es bleibt eine Substanz ungelöst, welche aus Alkohol gut in Prismen krystallisirt und gegen 170° schmilzt. Aus Aether, worin sie nicht gerade leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Verdunsten des Lösungsmittels gut in grossen Nadelbüscheln. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Mit Aetzkali geschmolzen liefert sie Salicylsäure. Dies sind die Eigenschaften des Carbonylphenyläthers.[1]) Er wurde mit einer Probe aus phosphorsaurem Phenyläther und salicylsaurem Natron dargestellten Carbonylphenyläthers verglichen und identisch damit befunden.

Welche Beziehung nun zwischen dieser Substanz und Salicylsäure stattfindet, lässt sich vermuthen, wenn man erwägt, dass bei der Destillation von Paraoxybenzoësäure Paraoxybenzoësäurephenyläther entsteht. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass auch hier, vielleicht aus salicylirter Salicylsäure unter Abspaltung von Kohlensäure, zuerst Salicylsäurephenyläther gebildet wird:

[1]) **Merz u. Weith**, Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 192. **R. Richter**, dies. Journ. [2] **23**, 349.

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ COOH \end{matrix} \right\} O \left(C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ CO \end{matrix} \right\} OH \right) - CO_2 = C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ COO\,C_6H_5 \end{matrix} \right\} OH,$$

welcher in so hoher Temperatur ein Molekül Wasser abgeben und in Carbonylphenyläther übergehen kann.[1])

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ COO\,C_6H_5 \end{matrix} \right\} OH - H_2O = \left\{ \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \right\} CO \Big\} O.$$

Diese Vermuthung wird durch folgenden Versuch bekräftigt. Man lässt gleiche Moleküle Salicylsäure und Fünffach-Chlorphosphor erst in der Kälte einwirken und erwärmt dann gelinde im Wasserbade. Wenn das Gemenge sich vollständig verflüssigt hat, wird es mit dem anderthalbfachen Gewichte Phenol gemischt und am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht und die Temperatur auf 190° gestiegen ist. Destillirt man jetzt ab, so geht zuerst, bis 300°, unverändertes Phenol über. Man wechselt die Vorlage und fängt nun ein gelbliches Oel auf, bis nur noch ein geringer, verkohlter Rest in der Retorte zurückbleibt. Man kocht das Destillat mit Kalilauge, wodurch ein weisser, krystallinischer Brei ausgeschieden wird, von dem man durch Glaswolle die Lauge absaugt und schliesslich mit heissem Wasser Phosphorsäurephenyläther mechanisch entfernt. Den Rückstand erhält man aus Aether prächtig in Nadelbüscheln krystallisirt. Er schmilzt bei 173°—174° und zeigt alle oben angeführten Eigenschaften des Carbonylphenyläthers. Er ist in ziemlicher Menge entstanden. 50 Grm. Salicylsäure lieferten bei dem ersten Versuche 10 Grm. davon.

Es ist mithin sehr wahrscheinlich, dass der im Destillate von Salicylsäure vorhandene Carbonylphenyläther aus Salicylsäurephenyläther durch eine bemerkenswerthe Abspaltung von Wasser hervorgeht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Paraoxybenzoësäure zerfällt, wenn man sie destillirt, nur

---

[1]) Die Bildung von Carbonylphenyläther aus Salicylsäureanhydrid wurde vor Kurzem beobachtet von Perkin, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 340; Goldschmiedt, Monatsh. f. Chem. 4, 121.

zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Hauptsächlich entstehen unter Abspaltung von Wasser Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren, zuletzt Paraoxybenzid. In geringer Menge wird hierbei stets auch Paraoxybenzoësäurephenyläther gebildet.

Das Paraoxybenzid liefert, der trocknen Destillation unterworfen, Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther. Aus diesem kann leicht Phenylparaoxybenzoësäure gewonnen werden.

Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure können leicht vermittelst englischer Schwefelsäure in Sulfonsäuren, und diese unmittelbar in sehr schwer lösliche, saure Kalisalze übergeführt und von der Schwefelsäure getrennt werden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1883.

Zur Synthese des Lecithins;

von

Franz Hundeshagen.

Bei der hohen physiologischen Bedeutung, welche wir dem Lecithin als einem nie fehlenden Bestandtheil des Zellplasmas zuerkennen müssen, bei dem hervorragenden chemisch-theoretischen Interesse, welches diese complicirt zusammengesetzte Verbindung für sich in Anspruch nimmt, endlich bei der relativ einfachen Beschaffenheit seiner Zersetzungsproducte erscheint der Versuch, ein künstliches Lecithin aus seinen Componenten aufzubauen, wohl gerechtfertigt, umsomehr, als vor der Hand nur durch die Synthese die noch streitige Frage entschieden werden kann, ob das Lecithin eine salzartige oder ob es eine ätherartige Verbindung einer Säure mit einer Alkohol-Base sei.

Diese Aufgabe zu lösen, versuchte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. E. Drechsel.

Meinem hochverehrten Lehrer, der mich bei meinen Versuchen — sie wurden ausgeführt in der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes zu Leipzig — durch vielfach ertheilten werthvollen Rath unterstützte, spreche ich

an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das mir freundlich bewiesene Interesse.

Darzuthun, wie weit es mir gelungen ist, dem vorgesteckten Ziele, der synthetischen Darstellung des Lecithins, näher zu kommen, und welche Wege zu seiner Erreichung eingeschlagen wurden, ferner einige neue Beobachtungen wiederzugeben und eine Anzahl bisher noch unbekannter Verbindungen zu beschreiben, die ich bei meinen Untersuchungen kennen lernte, ist der Zweck der folgenden Blätter.

Es wurde zunächst speciell die Synthese eines Stearyl-Lecithins ins Auge gefasst, da die Verarbeitung der i. A. durch geringere Löslichkeit und besseres Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Stearinverbindungen der Verwendung von Palmitin- oder Oleïnverbindungen gegenüber besondere Vortheile versprach.

Diaconow[1]) beschreibt das Kalisalz einer Distearylglycerinphosphorsäure, welche er erhielt, wenn er eine Aetherlösung von Lecithin mit verdünnter Schwefelsäure schüttelte, wobei von der Schwefelsäure Neurin der Verbindung entzogen wurde, während dann in der Aetherlösung die abgespaltene zusammengesetzte Phosphorsäure enthalten war, die beim Verdampfen der Lösung als krystallisirender Rückstand hinterblieb und, in Alkohol gelöst, durch alkoholische Kalilauge als neutrales Kalisalz krystallinisch gefällt wurde. Der von Diaconow gefundene Aschengehalt dieses Salzes stimmte genau mit dem von ihm für distearylglycerinphosphorsaures Kali (wohl fälschlich) berechneten von 22,5 % $K_4P_2O_7$, einigermassen mit dem wirklichen von 21,17 % überein.

Diese Distearylglycerinphosphorsäure, für deren saures Neurinsalz Diaconow das Lecithin wegen seines Verhaltens gegen Schwefelsäure glaubte ansehen zu müssen, im Gegensatz zu der Auffassung von Strecker, der es wegen seiner deutlich hervortretenden basischen Eigenschaften für eine ätherartige Verbindung der Distearyl- (resp. Palmityl- oder Oleyl-) glycerinphosphorsäure mit Neurin:

---

[1]) Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1868, S. 434.

Lecithin

nach Diaconow.

$$C_3H_5\left\{\begin{array}{l}O.\overline{St}\\ O.\overline{St}.\\ O\end{array}\right.$$
$$PO\left\{\begin{array}{l}OH\\ O.N\left\{\begin{array}{l}(CH_3)_3\\ C_2H_4.OH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

nach Strecker.

$$C_3H_5\left\{\begin{array}{l}O.\overline{St}\\ O.\overline{St}\\ O\end{array}\right.$$
$$PO\left\{\begin{array}{l}OH\\ \left.\begin{array}{l}O.C_2H_4\\ (CH_3)_3\end{array}\right\}N.OH\end{array}\right.$$

hielt, konnte nun in beiden Fällen zur Darstellung des Lecithins dienen. Es wurde darum die Synthese dieser Lecithinsäure angestrebt.

Synthese der Distearylglycerinphosphorsäure.

Wenn wir vor der Hand davon absehen, dass, der Formel des Glycerins entsprechend, zwei isomere Distearylglycerinphosphorsäuren möglich sind, deren Constitution durch die Formeln:

$$\begin{array}{l}CH_2.O.CO.C_{17}H_{35}\\ |\\ CH\ .O.CO.C_{17}H_{35}\\ |\\ CH_2.O.PO\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{array}\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l}CH_2.O.CO.C_{17}H_{35}\\ |\\ CH\ .O.PO\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{array}\\ |\\ CH_2.O.CO.C_{17}H_{35}\end{array}$$

ausgedrückt werden kann, so scheint sich die Synthese der Distearylglycerinphosphorsäure auf vielen Wegen erreichen zu lassen, die wir in zwei Gruppen zusammenfassen können:

1) Substitution der Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxyle der Glycerinphosphorsäure durch Stearyl oder Addition zweier Moleküle der Fettsäure zu einem neutralen Aether:

$$C_3H_5\left\{\begin{array}{l}O\\ O\\ O\end{array}\right\}PO + 2\,\overline{St}.OH = \begin{array}{l}C_3H_5\left\{\begin{array}{l}O.\overline{St}\\ O.\overline{St}\\ O\end{array}\right.\\ PO\left\{\begin{array}{l}OH\\ OH\end{array}\right.\end{array}$$

2) Paarung der Phosphorsäure mit einem Stearinsäureglycerinäther.

Obgleich die unter 1) angeführten Methoden nur einen geringen Erfolg versprachen, da die Einführung von Fettsäureradicalen in die von Phosphorsäureglycerinäthern allein

bekannte so leicht zersetzliche Glycerinphosphorsäure wohl nur mit Hülfe höherer Temperaturgrade oder auf grossen Umwegen, z. B. durch Einwirkung von fettsauren Salzen auf noch unbekannte, erst darzustellende halogenirte Glycerinphosphorsäuren, der beispielsweise anzuführenden Gleichung:

$$C_3H_5\left\{\begin{matrix}Br\\Br\\O\end{matrix}\right. \quad PO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\,NaO.\overline{St} = C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O\end{matrix}\right. \quad PO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\,NaBr$$

Dibromisopropyloxydphosphorsäure — Distearylglycerinphosphorsäure

entsprechend, zu bewirken ist, so wurden doch in diesem Sinne, besonders zur Gewinnung eines neutralen Phosphorsäureglycerinäthers $PO\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}C_3H_5$, verschiedene Versuche angestellt, die zwar für das eigentliche Ziel fast resultatlos blieben, immerhin aber zur Beobachtung einiger neuer, im Anhang zu beschreibender Verbindungen Gelegenheit gaben.

Mehr Wahrscheinlichkeit hatten die Methoden der zweiten Kategorie für sich, da die relativ sehr beständigen Glycerinäther der Stearinsäure bei der Einwirkung von Phosphorsäuren oder ihrer Derivate voraussichtlich nicht allzu leicht in ihre Componenten zerfallen konnten, umsoweniger, als bei Anwendung so starker chemischer Agentien höhere Temperaturen vermieden werden konnten und mussten.

Der Vermuthung gemäss, dass im Organismus sich Lecithin nur aus neutralen Fetten bilden kann, indem, wohl unter Abspaltung und Verseifung von einem Molekül Fettsäure, zunächst die tertiären Glycerinäther in secundäre und im Entstehungsmomente die letzteren in das höhere Molekül übergehen, wurde mit Tristearin eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Erwartung, dass es möglich sei, durch Einwirkung von Phosphorsäure oder neutralen Salzen derselben oder von Phosphoroxychlorid auf Tristearin die gesuchte zusammengesetzte Phosphorsäure, resp. deren Chlorid, zu erhalten im Sinne der Gleichungen:

$$\mathrm{C_3H_5}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\end{matrix}\right. + \mathrm{PO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{PO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix} + \mathrm{\overline{St}.OH}$$

$$\mathrm{C_3H_5}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\end{matrix}\right. + \mathrm{PO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{ONa}\\ \mathrm{ONa}\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{PO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{ONa}\end{matrix}\right.\end{matrix} + \mathrm{\overline{St}.ONa}$$

$$\mathrm{C_3H_5}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\end{matrix}\right. + \mathrm{POCl_3} = \begin{matrix}\mathrm{C_3H_5}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O.\overline{St}}\\ \mathrm{O.\overline{St}}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{PO}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.\end{matrix} + \mathrm{\overline{St}.Cl}$$

Jedoch ohne Erfolg. Durch Einwirkung von wasserfreier dreibasischer Phosphorsäure auf Tristearin bei 100—120° in zugeschmolzenen Röhren bildeten sich neben Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure kohlige Producte, durch Erhitzen von Tristearin mit $\mathrm{PO(OH)_3}$ in alkoholischer Lösung Stearinsäureäthyläther, Glycerin, Phosphorsäureäther etc.

Auch beim Schmelzen von Tristearin mit wasserfreien neutralen phosphorsauren Alkalien fand, trotzdem sich Seifen gebildet hatten, keine Einwirkung im gewünschten Sinne statt, sodass nach dem Erschöpfen des Productes mit heissem Alkohol weder die Lösung phosphorhaltige, noch der Rückstand stearylhaltige Verbindungen enthielt. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid endlich lieferte neben abgespaltener Stearinsäure eigenthümliche, nicht näher untersuchte, zum Theil chlorhaltige Producte, nicht aber das gewünschte Distearylglycerinphosphorsäurechlorid.

Günstigere Resultate wurden erzielt, als der secundäre Stearinsäureglycerinäther, das Distearin, zur Gewinnung des höheren Säuremoleküles verwendet wurde. Wie zu vermuthen war, bot das noch freie Hydroxyl, welches die alkoholischen Eigenschaften dieses Glycerinäthers bedingt, einen besseren Angriffspunkt für die wasserentziehende und ätherbildende Kraft der Phosphorsäure.

So gelang es zuerst durch Einwirkung von Phosphor-

oxylchlorid auf Distearin ein Säurechlorid zu gewinnen, das, nach den Zahlen der Analysen zu schliessen, das Chlorid einer Distearylglycerinphosphorsäure ist; ferner durch Erhitzen von Distearin mit Aethyloxydphosphorsäure unter Austreibung von einem Molekül Alkohol eine phosphor- und stearylhaltige Säure zu erhalten, deren später zu beschreibendes Natronsalz annähernd die Zusammensetzung des distearylglycerinphosphorsauren Natrons besass, und endlich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure und besser von Phosphorsäureanhydrid auf Distearin eine, vielleicht zwei isomere Distearylglycerinphosphorsäuren zu gewinnen, neben anderen, zum Theil später beschriebenen Verbindungen.

Die Darstellung des Distearins wurde nach zwei Methoden ausgeführt. Die eine ist im Wesentlichen die von Berthelot angegebene: Stearinsäure wurde mit dem gleichen Volum wasserfreien Glycerins in zugeschmolzenen Röhren etwa 30 Stunden lang auf 190°—200° erhitzt. Das Product, neben wässerigem Glycerin ein Gemisch von etwa 2 Theilen Distearin und 1 Theil Monostearin mit etwas Stearinsäure, wurde zur Reingewinnung des Distearins wie später angegeben behandelt.

Etwas modificirt führte diese Methode zu folgendem Verfahren, das, wie mir scheint, dem ersteren gegenüber deshalb den Vorzug verdient, weil man die Reaction besser in der Hand hat, sie gewissermassen quantitativ verfolgen kann. Sie gründet sich auf die successive zu bewirkende Ersetzung zweier Hydroxylwasserstoffe im Glycerinmolekül und wird dementsprechend in zwei Phasen ausgeführt, welche in den Gleichungen:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + C_{17}H_{35}.COOH = \underset{\text{Monostearin}}{C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\OH\end{cases}} + H_2O$$

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\OH\end{cases} + C_{17}H_{35}.COOH = \underset{\text{Distearin}}{C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\end{cases}} + H_2O$$

ihren symbolischen Ausdruck finden.

Das Monostearin wurde erhalten durch sehr anhaltendes

Erhitzen von Stearinsäure mit einem bedeutenden Ueberschuss von wasserfreiem Glycerin auf 200°—220° in hermetisch verschlossenen Röhren. Es wurde käufliches wasserfreies Glycerin verwendet, das behufs möglichst vollständiger Entwässerung vor dem Gebrauche mehrere Stunden lang auf 150°—180° erhitzt worden war. Auf 1 Theil Stearinsäure wurden ungefähr 2—2 ½ Theile Glycerin genommen. Nachdem die Stearinsäure in den Röhren zum Schmelzen gebracht und an den senkrecht gestellten Röhren die Höhe der Flüssigkeitssäulen — des Glycerins und der darüber schwimmenden Stearinsäure — gemessen worden war, wurden die Röhren anhaltend auf 200°—220° erhitzt, wonach eine beträchtliche Zunahme der oberen, von der Stearinsäure gebildeten Flüssigkeitssäule zu beobachten war. Das Erhitzen wurde nun solange fortgesetzt, bis keine Zunahme mehr stattfand. Als dieser Punkt, nach etwa 40stündigem Erhitzen, erreicht war, hatte sich die obere Flüssigkeitssäule einer jeden Röhre um etwa ein Fünftel verlängert, während sich die Glycerinsäule verkürzt hatte und die Gesammtlänge der beiden Flüssigkeitssäulen eine geringe Abnahme zeigte, wohl in Folge einer Contraction, die bei der Vermischung des überschüssigen Glycerins mit dem bei der Reaction freiwerdenden Wasser stattgefunden hatte, ähnlich wie beim Vermischen von Alkohol mit Wasser. Hatte das aus den erkalteten Röhren genommene, mit Wasser gewaschene und getrocknete feste Product noch nicht das Gewicht der Menge erreicht, welche die angewendete Stearinsäure an Monstearin hätte liefern müssen, so wurde es aufs Neue mit einer frischen Quantität Glycerin noch etwa 12 Stunden lang erhitzt, nach welcher Zeit die Reaction als beendet zu betrachten war.

Das so erhaltene, bei etwa 50° schmelzende rohe Produkt, von dem ein Theil behufs der Reingewinnung und Untersuchung des in Folgendem zu beschreibenden Monostearins umkrystallisirt wurde, diente unmittelbar zur Gewinnung des Distearins.

Aus einer Prole der rohen etwas gebräunten, in warmem Alkohol sehr leicht löslichen Masse, wurde durch mehrfaches

Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether eine Fettsubstanz gewonnen, welche als ein

Monostearylglycerin

erkannt wurde, das wahrscheinlich identisch ist mit dem von Berthelot erhaltenen, bei 61° schmelzenden Monostearin.

1,3215 Grm. lieferten 1,0556 Grm. Stearinsäure = 79,88 %; berechnet 79,06 %.

In warmem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt die Verbindung in feinen dendritisch vereinigten Nadeln, die bei 60°—62° zu einem bei der Abkühlung (bei 56°—58°) undeutlich krystallinisch erstarrenden Oele schmelzen. Sie wird durch wässerige Alkalien nur schwierig, durch alkoholische leicht verseift.

Aus der Mutterlauge von diesem Monostearin wurden durch stärkere Abkühlung reichliche Mengen einer andern, ziemlich stark durch Farbstoff verunreinigten, in undeutlichen rundlichen Blättchen krystallisirenden schon bei 50°—56° schmelzenden Substanz ausgeschieden, die ohne Zweifel der Hauptsache nach ein anderes Monostearin darstellten, jedoch nicht analysirt wurden.

Zur Gewinnung des Distearins wurden aequivalente Mengen vom rohen Monostearin und von Stearinsäure (1 Mol. : 1 Mol.) vermischt in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer solange auf 150°—180° erhitzt, bis in einen kleinen als Vorlage dienenden graduirten Cylinder nahezu soviel Wasser überdestillirt war, als nach der Berechnung bei der Reaction entbunden werden musste.

Schon bei wenig über 100° beginnt die Reaction; die Flüssigkeit geräth allmählich ins Sieden und die entweichenden Gasblasen condensiren sich in den kälteren Theilen des Gefässes zu Wasser, das, mit etwas regenerirtem Glycerin vermischt in die Vorlage abfliesst. Um die Reaction im Gange zu erhalten, muss man die Temperatur zuletzt noch einige Zeit auf 180—200° erhöhen.

Sobald die berechnete Menge Wasser überdestillirt ist, hört auch die Gasentwicklung auf — zwei Kriterien für die Beendigung der Reaction. Ist die letztere gut verlaufen

so enthält das Produkt 75—80 % Distearin. Eine der berechneten näher kommende Ausbeute ist nicht wohl zu erzielen, da bei zu anhaltendem Erhitzen, besonders bei Anwendung noch höherer Temperaturgrade unter erneutem Wasseraustritt die Bildung von Polyglyceriden zu beginnen scheint.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene rohe Distearin, das wegen geringer Mengen capillarisch eingeschlossenen Glycerins in Aether noch sehr schwer löslich ist, wurde nun zur Reingewinnung des Distearins mit der 50—60fachen Mengen absoluten Alkohols erhitzt, wobei in der Regel die Hauptmenge des Distearins im geschmolzenen Zustande als braune ölige, schwerere Flüssigkeit zurückblieb, die übrige Masse mit brauner Farbe in Lösung ging; bei der Abkühlung der Flüssigkeit schied sich das gelöste Distearin als schmutzig-weisse, krümelig-flockige Masse wieder aus, während Monostearin und Stearinsäure zum grössten Theil gelöst blieben. Das Ungelöste und die Ausscheidung wurden durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst, getrocknet, in warmem Petroleumaether gelöst und durch Behandeln der Lösung mit Kalkhydrat von Stearinsäure befreit. Das aus der heiss filtrirten Lösung sich ausscheidende Distearin wurde dann aus Petroleumaether so lange umkrystallisirt, bis der zuerst von etwa 65° an steigende Schmelzpunkt constant bei 76,5° blieb und die Krystallisation die reine charakteristische Form des Distearins zeigte. Der durch die Analyse gefundene Stearinsäuregehalt stimmte alsdann fast genau mit dem für Distearin berechneten überein.

1,0221 Grm. lieferten 0,9302 Grm. Stearinsäure = 91,01 %.
0,9843 Grm. lieferten 0,8946 Grm. Stearinsäure = 90,89 %; berechnet 91,03 %.

Das

Distearylglycerin

krystallisirt in ganz reinem Zustande aus heissem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen Büscheln wohl ausgebildeter glänzender Nadeln; aus warmem Aether, Petroleumaether, Benzol, Chloroform etc., in welchen Lösungs-

mitteln es sich viel leichter löst, scheidet es sich, wenn man die Lösung ruhig erkalten lässt, in oft bis über 3 Cm. im Durchmesser wachsenden, zarten sphärischen Aggregaten aus, die im Durchschnitt äusserst feine radiale Strahlen und schimmernde concentrische Ringe erkennen lassen. Ihre Structur wird durch die ausserordentlich regelmässige Anordnung radial gestellter, in concentrischen Schichten sich periodisch verzweigenden, feinster seideglänzender Nädelchen bedingt. Gegen Ende der Krystallisation erscheinen dann noch grössere sternförmig gruppirte Kryställchen und einzelne glänzende, oft korkzieherartig aufgerollte Bändchen. Unter dem Mikroskop betrachtet bestehen jene Bildungen aus meist büschelförmig vereinigten, schmalen linealförmigen Blättchen mit schief abgeschnittenen Enden. Im trockenen Zustande bildet das so krystallisirte Distearin eine leichte, schneeweisse atlasglänzende, asbestartig faserige Masse, die bei 76,5° schmilzt, bei 71,75° in Nadeln erstarrt.

Wie schon erwähnt, ist das Distearin in Alkohol sehr schwer löslich: es bedarf von dieser Flüssigkeit in der Siedhitze ungefähr 150 Theile zur Lösung und scheidet sich bei der Abkühlung wieder fast vollständig aus. Warmer Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und ähnliche Lösungsmittel nehmen grosse Mengen Distearin auf, halten aber nach der Abkühlung einen geringen Theil davon gelöst. Eine Beimischung von Stearinsäure oder von Monostearin oder von beiden erhöht seine Löslichkeit, besonders in Alkohol, bedeutend; sein Schmelzpunct wird durch nur geringe Beimischungen sehr herabgedrückt. Während es aber von diesen beiden Verunreinigungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, eventuell Behandeln mit Kalk, sehr leicht zu trennen ist, lässt es sich von beigemischtem Tristearin nicht oder nur äusserst schwierig befreien, da letzteres mit dem Distearin fast gleiche Löslichkeit besitzt und auch ähnlich krystallisirt. So besass ein bei 58° schmelzendes Gemisch von Distearin und Tristearin, dessen Analyse einen Stearinsäuregehalt von 93,04 % ergab, das also von beiden Körpern ungefähr gleiche Moleküle enhielt, nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren noch nahezu denselben Schmelzpunkt und

die gleiche Zusammensetzung, während seine Krystallform das eine Mal sich mehr der des Distearins (schmale Blättchen), das andere Mal der des Tristearins (rhombische Täfelchen) näherte, andere Male eine Krystallisation kaum zu erkennen war.

Das Distearin wird durch wässerige Alkalien nur äusserst schwierig angegriffen, von alkoholischen jedoch sehr leicht verseift.

Bei sehr anhaltendem Einheiten von trocknem Ammoniakgas in eine warme, nicht zu concentrirte Aethylätherlösung von Distearin fällt eine Ammoniumverbindung des Distearins, ein

Ammoniumdistearylglycerin

von der muthmaasslichen Zusammensetzung:

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35},\\O.NH_4\end{cases}$$

als schwerlöslicher, etwas voluminöser, aus feinen prismatischen Kryställchen bestehender Niederschlag aus, eine ziemlich unbeständige Verbindung, die schon beim Liegen an der Luft langsam Ammoniak ausgiebt, schneller an der Sonnenwärme sich zersetzt und besonders beim Erwärmen auf 100—120° das NH_3 vollständig verliert.

1,0635 Grm. allmählich, dann anhaltend auf 130° erhitzt, gaben 0,0275 Grm. NH_3 aus = 2,59 %; berechnet 2,65 %.

Der Rückstand lieferte 0,9272 Grm. Stearinsäure = 87,19 %; berechnet 87,05 %.

Eine dieser Ammoniumverbindung wahrscheinlich analog zusammengesetzte, jedoch nicht isolirte und analysirte

Natriumverbindung,

deren Constitution vielleicht die Formel

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\ONa\end{cases}$$

ausdrückt, entstand durch Digeriren einer warmen Lösung von Distearin in Benzol mit Stücken metallischen Natriums.

Die Natriumstücke lösten sich unter Wasserstoffentwicklung auf und bildeten um sich eine zuerst kleine, mehr und mehr wachsende Zone einer steif gallertigen opalisirenden Masse, in welche zuletzt die ganze Flüssigkeit verwandelt wurde. Die so gebildete Natriumverbindung zersetzte sich schon an der Luft durch deren Kohlensäure unter Bildung von Na_2CO_3 und Distearin. Durch andere Säuren wurde die Zerlegung in Natronsalz und Distearin fast momentan bewirkt.

Während aus diesen, den Metall-, speciell den Alkalialkoholaten analogen Verbindungen das Distearin sich unverändert wieder abspalten lässt, verhält es sich in einer andern Art von Verbindungen, den sogenannten gemischten Aethern, in denen die Stearinsäurereste einem andern Säurereste coordinirt sind, wesentlich anders: Zersetzende Agentien zerlegen den gemischten Aether in seine Componenten: Glycerin und Säuren, oder wenn die neu hinzugetretene Säure eine stärkere Verwandtschaft zum Glycerin hat (wie die Phosphorsäure), bleibt diese mit dem Glycerin zu einer Aethersäure verbunden, während die Fettsäure abgespalten wird.

Als Typus solcher gemischter Aether sei hier ein

Acetyldistearylglycerin

erwähnt, das, mehr zufällig, erhalten wurde durch Erhitzen von Distearin mit Anhydrid-haltigem Eisessig und Metaphosphorsäure auf 120°. Die letztere ist ohne Zweifel überflüssig, und Essigsäureanhydrid wirksamer als ein Gemisch von Eisessig und Anhydrid. Nachdem die warme Lösung von der halb geschmolzenen Metaphosphorsäure abgegossen worden war, das unveränderte Distearin bei der Abkühlung auskrystallisirt und die zuerst in Oeltropfen sich abscheidende Acetylverbindung erstarrt war, wurde die Ausscheidung kalt filtrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und mit lauwarmem Alkohol ausgezogen, wobei nur die Acetylverbindung und ganz geringe Mengen Distearin in Lösung gingen, welch' letztere sich bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur abschieden. Das alkoholische Filtrat schied bei stärkerer Abkühlung ziemliche Mengen einer krümelig-flocki-

gen Verbindung aus, die abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde und sich als Acetyldistearin erwies, das wahrscheinlich mit geringen Mengen von Distearin und einer phosphorhaltigen Substanz verunreinigt war.

Behufs der Analyse wurde eine gewogene Menge mit wenig alkoholischer Natronlauge gekocht, die Seifenlösung mit etwas H_2O verdünnt, Alkohol möglichst vollständig verjagt, der Rückstand auf's Neue mit H_2O verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert. Abgeschiedene Stearinsäure abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, in Aether gelöst, Lösung auf einem gewogenen Schälchen verdampft, Rückstand gewogen. — Saures Filtrat mit Waschwässern in einem Kölbchen zur Austreibung der Essigsäure destillirt; Destillat in einer Lösung von Soda aufgefangen. Lösung concentrirt, zur Abscheidung der Hauptmenge Soda mit viel Alkohol gefällt, Filtrat mit alkoholischer Waschflüssigkeit zur Trockne verdampft, gepulverten Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen, Lösungen auf einem Uhrschälchen zur Trockne verdampft, Rückstand von CH_3COONa bei 110° getrocknet, gewogen. Spuren von Phosphor. Glycerin konnte nicht bestimmt werden.

1,0474 Grm. lieferten 0,8996 Grm. Stearinsäure = 87,9 %; berechn. 85,28 %, und 0,1204 Grm. $CH_3.COONa$ = 11,5 %; berechn. 12,31 %.

Das Acetyldistearin ist in warmem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt in undeutlichen Nadeln oder radialfaserigen Körperchen. Schmilzt bei etwa 28°—30° zu einem Oel, das wachsartig erstarrt. Bei niederer Temperatur reagirt es neutral, höchstens ganz schwach sauer, beim Erwärmen mit Wasser jedoch nimmt es deutlich saure Reaction an und lässt einen Geruch nach Essigsäure erkennen. Durch warme wässrige Natronlauge wird es ziemlich schwer, durch alkoholische schon bei mässiger Temperatur leicht verseift. Bei stärkerem Erhitzen für sich bräunt es sich und giebt Essigsäuredämpfe und wahrscheinlich auch Acroleïn aus.

Dass Monostearin vielleicht in höherem Masse befähigt ist, ähnliche Verbindungen zu bilden, wie das Distearin, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Obwohl in den Mutterlaugen von dem auf den vorhergehenden Seiten abgehandelten Distearin — wir wollen es der Kürze halber mit dem Vorzeichen „α“ versehen — aller Wahrscheinlichkeit nach ein anderer isomerer, vielleicht mit der von Berthelot als Distearin bezeichneten, bei 58°

schmelzenden, in mikroskopischen Blättchen krystallisirenden Substanz identischer secundärer Stearinsäureglycerinäther neben andern leicht löslichen Verbindungen enthalten war, so gelang es doch nicht, einen Körper von constanten Eigenschaften und der Zusammensetzung des Distearins zu isoliren. Möglich, dass das isomere Distearin wegen gleicher Löslichkeit und ähnlicher Krystallisation von den Monostearinen ebenso schwer zu trennen ist, wie das α-Distearin vom Tristearin — jedenfalls standen aber die gewonnenen, meist unvollkommen in dendritisch verzweigten Büscheln von gekrümmten Nadeln oder in rundlichen Blättchen krystallisirenden neutralen Ausscheidungen, deren Schmelztemperaturen zwischen 45—55° schwankten, in ihrem Stearinsäuregehalt in der Mitte zwischen Mono- und Distearin oder angenähert an Distearin und konnten α-Distearin oder Tristearin nicht wohl enthalten.

So wurde denn auf die Isolirung des isomeren Distearins verzichtet, und beschränkten sich die weiteren Versuche auf die synthetische Verarbeitung des α-Distearins.

Darstellung der α-Distearylglycerinphosphorsäure.

Nachdem der Versuch gelehrt hatte, dass durch Einwirkung von feingestossener Metaphosphorsäure auf Distearin bei etwa 120° sich zwar Distearylglycerinphosphorsäure bildet, die von dieser Verbindung gewonnene Menge aber nur eine sehr geringe ist, wurde beobachtet, dass bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid die gewünschte Einwirkung viel schneller vor sich geht, indem sich nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_5\begin{cases} O.CO.C_{17}H_{35} \\ O.CO.C_{17}H_{35} \\ OH \end{cases} + P_2O_5$$

$$= \begin{matrix} C_3H_5\begin{cases} O.CO.C_{17}H_{35} \\ O.CO.C_{17}H_{35} \\ O \end{cases} \\ PO\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \end{matrix} + \begin{matrix} C_3H_5\begin{cases} O.CO.C_{17}H_{35} \\ O\ \ CO.C_{17}H_{35} \\ O \end{cases} \\ PO\begin{cases} \\ O \end{cases} \end{matrix}$$

neben Distearylglycerinphosphorsäure vermuthlich auch ein Metaphosphorsäure-Distearylglycerinäther bildet, der beim

Behandeln mit wasserhaltenden Lösungsmitteln unter Aufnahme von einem Molekül Wasser auch in Distearylglycerinphosphorsäure übergeht.

Die aus dem α-Distearin hervorgehende Säure möge von einer andern isomeren als α-Distearylglycerinphosphorsäure unterschieden werden.

Geschmolzenes α-Distearin (etwa 20 Grm.) wurde mit der ungefähr gleichen Gewichtsmenge Phosphorsäureanhydrid möglichst innig vermengt einige Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Die anfangs weissliche Masse von dünnbreiiger Consistenz wurde sehr bald zäh und steif und nahm eine bräunliche Färbung an. Von den verschiedenen Methoden, die zur Isolirung der im Product enthaltenen Distearylglycerinphosphorsäure angewendet wurden, erwies sich die folgende als die vortheilhafteste und bequemste: Das Product wurde unter kaltem 80—85 proc. Alkohol möglichst vollständig zerdrückt und mit lauwarmem Alkohol einige Zeit digerirt, wobei der Metaphosphorsäureäther sich in die Aethersäure umwandeln konnte und alle überschüssige Phosphorsäure als $PO(OH)_3$ in Lösung ging; der Rückstand enthielt dann neben unverändertem Distearin die Hauptmenge der Distearylglycerinphosphorsäure und konnte durch Filtriren und Auswaschen mit kaltem Alkohol vor der weiteren etwa zersetzenden Einwirkung der überschüssigen Phosphorsäure geschützt werden. Der Rückstand wurde nun wiederholt mit viel heissem Alkohol ausgezogen, die heissen Lösungen wurden abgegossen und mit überschüssiger feingepulverter Soda unter häufigem Umschütteln so lange erhitzt, bis die Anfangs stark saure Reaction der Flüssigkeit in eine alkalische übergegangen war. Kohlensäureentwickelung kündigte die Zersetzung der Soda an; zugleich wurde das zuerst pulverige Natronsalz unter bedeutender Volumenvergrösserung zäh und ballte sich zu klebrigen Klumpen zusammen. Als die Gasentwickelung aufgehört und die Lösung alkalische Reaction angenommen hatte, wurde heiss filtrirt und das auf dem Filter zurückbleibende Salzgemenge mit heissem Alkohol gewaschen. Das letztere enthielt nun neben viel kohlensaurem, etwas phosphorsaurem und (?) glycerinphos-

phorsaurem Natron fast die ganze Menge der in Lösung gewesenen Distearylglycerinphosphorsäure in Gestalt ihres in Alkohol sehr schwer löslichen Natronsalzes, während alle leichter löslichen Produkte, wie Distearin und Seifen im heissen Alkohol gelöst geblieben waren. Eine kleine Menge des Natronsalzes schied sich noch, durch Distearin und Seife verunreinigt, beim Abkühlen der Lösung aus.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil der Distearylglycerinphosphorsäure war beim Digeriren des ursprünglichen Productes mit lauwarmem Alkohol in Lösung gegangen und wurde ebenfalls mittelst Soda abgeschieden.

In den alkoholischen Filtraten war neben Seife, etwas Stearinsäureäthyläther und einer in schönen Blättchen krystallisirenden bei ca. 60° schmelzenden neutralen Substanz das leicht lösliche Natronsalz einer phosphorhaltigen Säure, vielleicht der isomeren Distearylglycerinphosphorsäure, enthalten; es gelang jedoch nicht, diese Verbindung von der Seife zu trennen.

Die vereinigten, das α-distearylglycerinphosphorsaure Natron enthaltenden Salzgemenge wurden nun getrocknet und mit heissem Petroleumäther oder Benzol so lange ausgezogen, bis sich Nichts mehr löste. Die heiss filtrirten Lösungen schieden bei der Abkühlung das noch nicht ganz reine neutrale Natronsalz als undeutlich krystallinischen fettähnlichen Niederschlag ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus denselben Lösungsmitteln konnte es als ziemlich gut krystallisirende Verbindung leicht rein erhalten werden.

Aus dem Natronsalz die Säure frei zu machen gelingt kaum, ohne dass ein Theil derselben sich zersetzt. Am besten verfährt man auf folgende Weise: Man erwärmt das gepulverte Natronsalz mit wenig Eisessig, wobei es sich leicht und vollständig löst, lässt durch Abkühlung die Säure auskrystallisiren, übergiesst den Krystallbrei mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt das Ganze tüchtig durch, lässt die Flocken der Säure sich absetzen, hebt die saure Flüssigkeit ab, decantirt den Rückstand mit Wasser und befreit ihn durch Filtriren und Auswaschen so gut es geht von der sauren Flüssigkeit. Das Filtriren lässt sich in der Regel

sehr schlecht ausführen, da die halbgequollene Säure die Poren des Papieres schnell verstopft.

Durch Schütteln des Rückstandes mit Aether wird die Säure gelöst und hinterbleibt beim Verdampfen der Aetherlösung als weisser, wachsähnlicher Rückstand.

Die Distearylglycerinphosphorsäure lässt sich vortheilhaft auch mit Hülfe ihres Ammonsalzes isoliren. Man erwärmt den durch lauwarmen Alkohol von der Phosphorsäure und durch Trocknen vom Alkohol befreiten Rückstand mit viel Petroleumäther oder Benzol, giesst die Lösung ab, lässt durch Abkühlung unverändertes Distearin auskrystallisiren, filtrirt und leitet in das bräunliche saure Filtrat, nachdem man es mässig erwärmt hat, einen Strom trocknen Ammoniakgases, der alsbald eine mehr oder weniger deutlich krystallinische Fällung bewirkt. Diese vermehrt sich bei der Abkühlung der Lösung noch und stellt nach dem Filtriren und Auswaschen eine gelblich graue, stark alkalisch reagirende Masse dar, die, wenn sie vom Lösungsmittel frei ist, bei Wasserbadtemperatur noch nicht schmilzt. Sie besteht aus distearylglycerinphosphorsaurem Ammon, das durch etwas stearinsaures Ammon und das Ammonsalz einer zwar isolirten, aber nicht näher untersuchten, in prächtigen Nadeln krystallisirenden, bei 84° schmelzenden, phosphorarmen oder phosphorfreien fettähnlichen Säure verunreinigt ist, aus welcher sich keine Stearinsäure abspalten lässt. Von beiden Beimischungen kann das distearylglycerinphosphorsaure Ammon durch heissen Alkohol leicht getrennt werden; es hinterbleibt zum grössten Theil als halbgeschmolzener schwerlöslicher Rückstand und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether leicht rein erhalten. Bei anhaltendem Erhitzen dieses Ammonsalzes auf 130°—140° hinterbleibt nun die freie Säure, als geschmolzene, wachsartig erstarrende Masse; doch scheint sie auch hier geringe Zersetzung zu erleiden.

Die α-Distearylglycerinphosphorsäure

stellt, aus Lösungen krystallisirt, eine weisse, leichte, fettähnliche Masse dar, welche beim Erwärmen, bei etwa 55° bis 56° butterartig weich wird, bei 62,5° zu einem klaren

Syrup schmilzt, der bei etwa 63,5° dünnflüssig ist. Bei 61° fängt die geschmolzene Säure bei der Abkühlung an zu krystallisiren und erstarrt bei niederer Temperatur unter beträchtlicher Contraction zu einer weissen wachsartigen Masse. Sie reagirt auf blauem Lackmuspapier geschmolzen, besonders beim Befeuchten mit Wasser, von dem sie leicht benetzt wird, stark sauer. Eine Probe auf einem Uhrschälchen zu einer dünnen Schicht geschmolzen und nach dem Erstarren mit Wasser befeuchtet, quillt unter bedeutender Vergrösserung der Fläche auf zu einer granulirten, vielfach gefalteten Haut, die keine krystallinische Structur mehr erkennen lässt. Die Säure ist in warmem Wasser und verdünnter Essigsäure unter vorangehender Quellung etwas löslich, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in wässerigen, schwer löslich in alkoholischen Alkalien; sehr leicht löst sie sich in warmem Eisessig, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol etc., aus welchen Lösungsmitteln sie sich in äusserst feinen Nadeln dergestalt voluminös ausscheidet, dass die Lösungen. selbst bei geringer Concentration bei der Abkühlung zu einem kleisterartigen Magma gestehen können. Sie wird aus wässerigen Alkalisalzlösungen durch verdünnte Säuren in compacten voluminösen, opalisirenden Flocken abgeschieden, die nur schwer und nicht ohne Zersetzung zum Schmelzen zu bringen sind und bei der Abkühlung in der Flüssigkeit untersinken. Sowohl beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, wie auch in überschüssiges Alkali oder kohlensaures Alkali enthaltenden Lösungen zersetzt sie sich ziemlich leicht in Glycerinphosphorsäure, resp. Glycerin und Phosphorsäure, und in Stearinsäure, welche, aus der Seifenlösung abgeschieden, im Gegensatz zur Distearylglycerinphosphorsäure, ein geringeres specifisches Gewicht hat, als die wässerige Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung der Säure zersetzt leicht die kohlensauren Alkalien und löst die Oxyde einiger Schwermetalle unter Bildung schwerlöslicher neutraler Salze. Auch in Aether gelöst treibt die Säure aus Carbonaten Kohlensäure aus. Die Lösungen der neutralen Alkalisalze reagiren alkalisch, die der sauren neutral. Das Ammonsalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak und Hinterlassung

der freien Säure. Obgleich diese schon bei 150° sich zu zersetzen beginnt, so lässt sie sich doch bei raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen in kleinen Mengen zum grossen Theil unzersetzt verflüchtigen, wenigstens hinterbleibt dann nur ein geringer, an Phosphorsäure armer kohliger Rückstand, während das anscheinend homogene, schwach gefärbte, krystallinisch erstarrende Destillat reichliche Mengen Phosphorsäure enthält. Auch bei starkem Erhitzen der Salze geht ein grosser Theil der Phosphorsäure in flüchtiger Verbindung fort, so dass zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in diesen Verbindungen die Methode der Veraschung nicht anwendbar ist, selbst bei Gebrauch eines grossen Ueberschusses von Soda und Salpeter.

Sowohl die Säure, wie ihre Salze verbrennen mit leuchtender, grünlich gesäumter Flamme.

Von der schon früher angewendeten analytischen Methode der quantitativen Bestimmung des Verhältnisses der Zersetzungsprodukte wurde, da sie in unserem Falle über die Constitution der Verbindungen einen viel sicheren Aufschluss ertheilt, als die Elementaranalyse, auch bei den im Folgenden mitgetheilten Analysen der Distearylglycerinphosphorsäure und einiger Salze derselben Gebrauch gemacht.

Die Spaltung der Verbindung wurde entweder, wie in Analyse II, III, IV und V, durch Kochen derselben mit alkoholischer Kalilauge oder, wie in Analyse VI, bequemer durch Zersetzen des Salzes mit heissem Eisessig und anhaltendes Erhitzen der abgeschiedenen Säure mit conc. ClH-Säure bewirkt. Die abgespaltene Stearinsäure wurde wie gewöhnlich bestimmt, die Phosphorsäure, nach geeigneter Zerstörung der Glycerinphosphorsäure, als phosphormolybdänsaures Ammon gefällt, der Niederschlag wiederholt decantirt, in NH_3 gelöst und auf's Neue mit $NO_2 . OH$ ausgefällt, dann filtrirt, mit verdünnter $NO_2 . OH$ auf dem Filter ausgewaschen, bei 110° getrocknet, in NH_3 gelöst und die Lösung unter häufigem Zusatz von NH_3-Wasser auf gewogenem Uhrschälchen zur Trockne verdampft. Der aus molybdänsaurem und phosphorsaurem Ammon bestehende Rückstand wurde, nach anhaltendem Trocknen im Exsiccator, gewogen. Er enthält 1,532 % P.[1])

[1]) Diese von O. Hehner, Zeitschr. für analyt. Chem. **20**, 292, angegebene Methode, welche mittelst der Magnesiamethode controlirt wurde und mit dieser in allen Fällen gut übereinstimmende Resultate lieferte, eignet sich besonders für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure.

I. Ammonsalz.

0,3845 Grm. mehrere Stunden lang auf 140°—150° erhitzt, gaben 0,0161 Grm. NH_3 = 4,81 %: berechnet 4,88 %; und hinterliessen 0,3184 Grm. freie Säure, die in (II) analysirt wurde.

II. Freie Säure.

0,3172 Grm. lieferten 0,2575 Grm. Stearinsäure = 81,18 %; berechnet 80,68 %; und 0,8401 Grm. molybdänsaures und phosphorsaures Ammon = 0,01287 Grm. P = 4,06 %; berechnet 4,20 %.

III. Ammonsalz.

0,4180 Grm. lieferten 0,3215 Grm. Stearinsäure = 76,91 %; berechnet 76,88 %.

P-Bestimmuug missglückt.

IV. Natronsalz.

0,0933 Grm. lieferten 0,0705 Grm. Stearinsäure = 75,56 % und 0,2400 molybdänsaures und phosphorsaures Ammon = 0,003741 Grm. P = 4,01 %.

V. 0,1322 Grm. lieferten 0,1019 Grm. Stearinsäure = 77,08 % und 0,3706 Grm. P-Ammonsalz = 0,005676 Grm. P = 4,28 %.

VI. 0,2695 Grm. lieferten 0,2081 Grm. Stearinsäure = 75,37 %, 0,0291 Grm. $Na_4P_2O_7$ = 18,01 % und 0,7416 Grm. P-Ammonsalz = 0,01136 Grm. P = 4,22 %.

	Berechnet.	Gefunden.		
		IV.	V.	VI.
Stearinsäure	76,07	75,56	77,08	75,37
$Na_4P_2O_7$	17,78	—	—	18,01
P	4,15	4,01	4,28	4,22

Es möge an dieser Stelle gleich ein von der α-Distearylglycerinphosphorsäure sich ableitendes

α-Distearylglycerinphosphorsäurechlorid

beschrieben werden, das am besten erhalten wurde durch mehrstündiges Erhitzen von α-Distearin (4 Theile) mit Phosphoroxychlorid (1 Theil). Das Distearin bildete mit $POCl_3$ beim Erwärmen zunächst eine farblose Lösung, bei stärkerem Erwärmen begann eine lebhafte Salzsäureentwickelung, und die Flüssigkeit bräunte sich immer mehr, bis sie ganz braun und undurchsichtig wurde. Als die Reaction beendet schien, wurde das Product durch einen anhaltend durch die bei 24°—30° noch flüssige Masse geleiteten trocknen Luftstrom möglichst vollständig von ClH und $POCl_3$ befreit

und mit wenig warmem Aethyläther übergossen, der es bis auf einen dunklen Rückstand von Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure auflöste. Die schwarze undurchsichtige Lösung, welche ebenso schwarz filtrirte und durch Thierkohle nicht im Mindesten zu entfärben war, gab, mit dem etwa doppelten Volum absoluten Alkohols versetzt, eine starke, feinkörnige, dunkelbraune Fällung, von welcher die nur noch ganz schwach gefärbte Lösung durch Filtriren leicht zu trennen war. Das saure ätheralkoholische Filtrat wurde nun auf einer flachen Uhrschale im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eindunsten gelassen und hinterliess einen geringen Rückstand in Gestalt sehr leicht schmelzender weisslicher Krusten und Warzen, die von einem stark sauren, farblosen Syrup durchtränkt waren und unter dem Mikroskop schöne dreieckige Krystallblättchen erkennen liessen. Der fettartige Bestandtheil löste sich sehr leicht in wenig Aether, während der syrupöse Theil (Phosphorsäure etc.) ungelöst zurückblieb. Die nur schwach saure Aetherlösung, auf einem Uhrschälchen unter einer Glocke mit Paraffinspänen und Schwefelsäure verdampft, hinterliess einen weissen schön krystallisirten Rückstand, eine Verbindung, welche, wie die qualitative Untersuchung zeigte, neben Stearinsäure viel Phosphorsäure und Chlor enthielt.

Im günstigsten Falle wurden aus 10 Grm. α-Distearin 0,93 Grm. der Verbindung erhalten.

Die Resultate der Analysen, von denen zwei in der Weise ausgeführt wurden, dass, nach vorsichtigem Veraschen der Substanz mit Soda und Salpeter in der Schmelze Phosphor und Chlor bestimmt wurden, während bei der dritten nach dem Verseifen der Verbindung mit alkoholischer Natronlauge neben Phosphor und Chlor auch die Stearinsäure bestimmt werden konnte — sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Annahme, dass die Verbindung das Chlorid der α-Distearylglycerinphosphorsäure ist.

I. 0,3483 Grm. lieferten 0,1010 Grm. Ag = 0,0332 Grm. Cl = 9,53 % und 0,0505 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,01414 Grm. P = 4,09 %.

II. 0,2212 Grm. lieferten 0,0634 Grm. Ag = 0,02084 Grm. Cl = 9,42 % und 0,0334 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,009328 Grm. P = 4,22 %.

III. 0,2183 Grm. lieferten 0,1661 Grm. Stearinsäure = 76,09 %, 0,0323 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0090207 Grm. P = 4,13 % und 0,0855 Grm. AgCl = 0,02114 Grm. Cl = 9,64 %.

Für Distearylglycerinphosphorsäurechlorid wurden

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Stearinsäure	76,65	—	—	76,09
P	4,18	4,09	4,22	4,13
Cl	9,58	9,53	9,42	9,69

Die Eigenschaften des Chlorids sind folgende:

Es ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in schönen keilförmigen dreieckigen Blättchen, die bei ungefähr 24° zu einem farblosen, bei der Abkühlung krystallinisch erstarrenden Syrup schmelzen. Es ist etwas hygroskopisch und äusserst leicht zersetzlich. Mit Wasser befeuchtet ertheilt es demselben stark saure Reaction, indem es sich mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell beim Erwärmen, in Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Eine ähnliche Zerlegung erfährt es auch für sich auf 100° erhitzt. Die erst homogene klare Flüssigkeit wird beim Erhitzen unter Bräunung trübe und emulsionsähnlich und scheidet sich in zwei Schichten, von denen die eine krystallinisch erstarrt (Stearinsäure), die andere syrupöse um die erstarrten Tropfen einen Hof bildet; Salzsäure geht fast vollständig fort. Auch beim Erwärmen mit Alkohol wird das Chlorid zersetzt; daher wohl die geringe Ausbeute. Wegen der besonderen Spaltungsweise ist aus dem Chlorid eine Distearylglycerinphosphorsäure nicht zu erhalten; an seiner leichten Zersetzlichkeit scheiterten auch alle weiteren synthetischen Versuche.

Von den

Salzen der α-Distearylglycerinphosphorsäure

wurden folgende dargestellt.

Am besten untersucht ist das

neutrale Natronsalz.

Es scheidet sich aus warmem Aether, Petroleumäther, Benzol, in welchen Flüssigkeiten es sich ziemlich leicht löst,

in weissen Flocken aus, welche aus mikroskopischen prismatischen Kryställchen bestehen. Mit Alkohol erhitzt schmilzt es zu einem zähen Syrup, von dem sich nur sehr geringe Mengen lösen. In warmem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem nur sehr wenig löslich. Die Lösungen, aus denen es sich in Flocken abscheidet, reagiren deutlich alkalisch und schäumen ähnlich einer Seifenlösung. Auf etwa 180° bis 200° erhitzt schmilzt es zu einem klaren Syrup, der zu einer durchscheinenden, bisweilen auch durchsichtigen, undeutlich krystallinischen, spröde porcellan- oder glasartigen Masse erstarrt. Diese quillt mit Wasser befeuchtet nach längerem Stehen auf, besonders bei gelindem Erwärmen, und verwandelt sich allmählich in ein Conglomerat von kugeligen Körperchen: eine Erscheinung, welche nicht wenig an die als „myeline“ bezeichneten Quellungsformen des Lecithins erinnert.

Etwas leichter löslich und von neutraler Reaction, dem neutralen aber sehr ähnlich ist das saure Salz, das aus überschüssige Säure enthaltenden Lösungen sich ausscheidet, sich auch bildet, wenn man das neutrale Salz in heissem Alkohol löst, dem man einen Ueberschuss von Eisessig zugesetzt hat. Es zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in neutrales Salz und freie Säure.

Das Kalisalz,

durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholicher Kalilauge erhalten, krystallisirt etwas besser, als das Natronsalz, in mikroskopischen Nadeln oder Blättchen und scheint in Alkohol etwas leichter löslich, sonst dem Natronsalz sehr ähnlich.

Das Ammonsalz

krystallisirt ebenfalls in Nadeln oder Blättchen und erleidet bei längerem Erhitzen in Lösung eine Dissociation, indem Ammoniak sich verflüchtigt und die Lösung mehr und mehr saure Reaction annimmt. Beim Erhitzen auf 130°—150° schmilzt es zunächst und giebt unter Schäumen allmählich sein Ammoniak vollständig aus, wobei die freie Säure hinterbleibt. Es ist in Aether und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Das Kalksalz

wird durch Chlorcalcium aus wässeriger Lösung des Natronsalzes als voluminöser amorpher, aus alkoholischer Lösung als undeutlich krystallinischer Niederschlag gefällt, der in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich zu sein scheint.

Das Eisenoxydsalz

fällt als rothbrauner amorpher,

das Eisenoxydulsalz

als weisslicher flockiger Niederschlag beim Vermischen der wässerigen Natron- oder Kalisalzlösungen mit Eisen-Salzlösungen aus.

Das Kupfersalz

fällt aus wässerigen Lösungen als in Wasser unlöslicher hellblauer flockiger, aus alkoholischer Lösung als grünlichblauer undeutlich krystallinischer, in Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag aus und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht.

Das Bleisalz

wird beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Natronsalzes mit einer Lösung von essigsaurem Blei als schwerer weisser flockiger, unlöslicher Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen nicht zersetzt.

Das Silbersalz

bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Ag_2O und scheidet sich als schwerlösliche Verbindung in feinen weissen Flocken aus, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Aus wässeriger Alkalisalzlösung mit $NO_2 . OAg$ gefällt, erhält man es als gelblichweissen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von schwarzem Ag_2O zersetzt.

Das Quecksilberoxydulsalz

ist dem Silbersalz sehr ähnlich, zersetzt sich auch beim Kochen, unter Abscheidung von schwarzem Hg_2O.

Die Darstellung der Neurinsalze wurde nicht versäumt. Das

neutrale Neurinsalz

bildete sich beim Erwärmen von Distearylglycerinphosphorsäure mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem

Neurin in alkoholischer Lösung und hinterblieb beim Eindampfen derselben als etwas hygroskopischer, mit Wasser quellender, stark alkalisch reagirender, undeutlich krystallisirender Rückstand. Dieser löste sich leicht in Aether (bis auf eine geringe Menge kohlensauren Neurins), sowie in Alkohol und in Wasser. Aus letzterem schied sich das neutrale Neurinsalz im gequollenen Zustande aus, die alkoholische und die Aetherlösung gestanden zu einem Brei von voluminösen Flocken, die unter dem Mikroskop feine Nadeln erkennen liessen.

Als dem Lecithin isomere Verbindung beansprucht das

saure distearylglycerinphosphorsaure Neurin

von der Zusammensetzung

$$C_3H_5\begin{cases} O.CO.C_{17}H_{35} \\ O.CO.C_{17}H_{35} \\ O \end{cases}$$
$$PO\begin{cases} OH \\ O.N\begin{cases} (CH_3)_3 \\ C_2H_4.OH \end{cases} \end{cases}$$

ein besonderes Interesse.

Es wurde erhalten durch Digestion von α-Distearylglycerinphosphorsäure mit einer alkoholischen Lösung von kohlensaurem Neurin, welche soviel Neurin enthielt, dass sich mit der angewendeten Säuremenge gerade das saure Salz bilden musste. Nachdem sich unter lebhafter CO_2-Entwickelung alle Säure gelöst hatte, wurde die Lösung auf einer Uhrschale eingedampft, wobei das saure Neurinsalz als homogener, schwach alkalisch reagirender, dicklicher, bei der Abkühlung undurchsichtig werdender und zu einer zäh wachsartigen Masse erstarrender Rückstand hinterblieb, welcher in warmem Alkohol leicht löslich war und mit Wasser unter theilweiser Lösung, besonders beim Erwärmen, kleisterartig-schleimig quoll. Die gequollene Masse zeigte unter dem Mikroskop nur rundliche Körperchen, die mit den „Myelinformen“ des quellenden Lecithins kaum eine Aehnlichkeit hatten. — Die alkoholische Lösung des Salzes gab, mit alkoholischem

$PtCl_4 . 2ClH$ versetzt, eine starke dotterfarbene flockige Fällung, die, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, nichts Anderes war, als in Aether und Alkohol unlösliches, in Wasser leicht lösliches salzsaures Neurin-Platinchlorid, verunreinigt durch mit niedergerissene Mengen von Distearylglycerinphosphorsäure.

Das saure distearylglycerinphosphorsaure Neurin hatte also unter dem Einflusse der im Platinchlorid enthaltenen Salzsäure eine Zersetzung erlitten, welche durch die Gleichung:

$$2\;\begin{matrix} C_3H_5\left\{\begin{array}{l} O.CO.C_{17}H_{35} \\ O.CO.C_{17}H_{35} \\ O \end{array}\right. \\ PO\left\{\begin{array}{l} OH \\ O.N\left\{\begin{array}{l}(CH_3)_3 \\ C_2H_4.OH\end{array}\right.\end{array}\right.\end{matrix} + PtCl_4 . 2ClH$$

$$= 2\;\begin{matrix} C_3H_5\left\{\begin{array}{l} O.CO.C_{17}H_{35} \\ O.CO.C_{17}H_{35} \\ O \end{array}\right. \\ PO\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right.\end{matrix} + \left[\begin{array}{l}(CH_3)_3 \\ C_2H_4.OH\end{array}\right\} N.Cl\Big]_2 PtCl_4$$

ausgedrückt wird.

Da Lecithin unter den gleichen Bedingungen eine in Alkohol unlösliche, in Aether und Chloroform leicht lösliche Platinchloridverbindung liefert, welche auf 2 Moleküle salzsaures Lecithin 1 Molekül Platinchlorid enthält, so kann die beschriebene Verbindung mit Lecithin nicht identisch, sondern nur isomer sein, und so ist durch ihre Darstellung wenigstens der negative Beweis dafür geliefert, dass das Lecithin nicht eine salzartige Verbindung der Distearylglycerinphosphorsäure mit Neurin ist. Vielmehr gewinnt hiermit die Annahme Strecker's an Wahrscheinlichkeit, dass im Lecithin das Neurin durch den Sauerstoff des Hydroxyls der Oxäthylgruppe mit dem Phosphorsäurerest der Distearylglycerinphosphorsäure copulirt ist.[1])

Mannichfaltige Versuche wurden angestellt, das Neurin,

---

[1]) Bei anhaltendem Erhitzen des dem Lecithin isomeren Salzes fand keine moleculare Umlagerung statt, wohl aber, unter Auftreten des Geruchs nach Trimethylamin, eine theilweise Zersetzung.

resp. seine Componenten oder auch die Vinylbase, in diese ätherartige Verbindung mit der Distearylglycerinphosphorsäure zu zwingen — sie blieben aber alle erfolglos. Sie scheiterten zumeist an der leichten Zersetzlichkeit der Säure oder an dem Umstande, dass sich — merkwürdiger Weise — Salze der Distearylglycerinphosphorsäure, ja selbst das Silbersalz, mit Halogenverbindungen des Neurins nicht umsetzten.

Einige Beobachtungen über das krystallographische Verhalten verschiedener Neurinverbindungen mögen an dieser Stelle noch Erwähnung finden.

Das sehr hygroskopische salzsaure Neurin, wie auch die kohlensaure und die freie Base sind dimorph. Zwar krystallisiren sie in der Regel in schönen langen Nadeln, sie wurden aber auch unter gewissen Umständen in dünnen rhombischen Blättern erhalten, an deren Stelle nach einiger Zeit Büschel sehr zerfliesslicher Nadeln traten.

Das nicht zerfliessende Jodid des salzsauren Neurins

$$\left.\begin{matrix} J \cdot C_2H_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N \cdot Cl,$$

das sich bei der Einwirkung starker, bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht rauchender JH-Säure bildete, krystallisirte aus Wasser und Alkohol, in welchen beiden Flüssigkeiten es besonders in der Wärme leicht löslich ist, aus heisser Lösung in Prismen, aus kalter Lösung beim Verdunsten in rhombischen Blättern.

Das in Wasser und Alkohol schwerlösliche Jodid des JH-sauren Neurins

$$\left.\begin{matrix} J \cdot C_2H_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N \cdot J,$$

das sich bei der obigen Einwirkung nur in geringer Menge bildete, wurde nur in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern erhalten.

Einen interessanten Trimorphismus zeigte das salzsaure Neurin-Platinchlorid.

1) In prächtigen orangefarbenen Prismen krystallisirt die Verbindung bei der Abkühlung der warm gesättigten Lösung,

2) in rothbraunen rhombischen Tafeln aus einer gesättigten Lösung von gewöhnlicher Temperatur beim Eindunsten derselben,

3) in schönen regulär-oktaëdrischen Krystallen scheidet sie sich aus einer warm gesättigten, etwa 15% Alkohol enthaltenden Lösung bei der Abkühlung und beim Verdunsten der Mutterlauge. — Alle 3 Formen krystallisiren ohne Wasser.

Sowohl die Prismen, wie die Oktaëder verwandeln sich, wenn sie nicht vollkommen von der Mutterlauge befreit wurden, sehr leicht in rhombische Tafeln.

Sehr schön lässt sich die Umwandlung der Prismen mit Hülfe des Mikroskopes verfolgen:

Ein Tropfen der warm gesättigten Lösung, auf einem Uhrschälchen zur Krystallisation gebracht, zeigt zunächst die prächtigsten, vom Rande des Tropfens nach der Mitte zu anschiessenden Nadeln. Sobald diese am einen Ende zu wachsen aufgehört haben, beginnen sie am andern entweder von selbst oder bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstande. plötzlich sich umzuwandeln, wobei der molekulare Zerfall wie eine Welle vom einen Ende der Krystallmasse zum andern sich fortpflanzt. Bei der beginnenden Umwandlung beobachtet man am einen Ende einer Krystallnadel eine Auflösung und fast zugleich schon die Ausscheidung der neuen Krystallform. Die zwischen dem sich auflösenden Krystallende und dem sich neu bildenden Krystall entstandene Lücke scheint nun mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit zum andern Ende fortzurücken, und in dem Masse, als sich vor derselben das Prisma auflöst, scheiden sich hinter derselben schön ausgebildete, meist compacte rhombische Tafeln aus, die, in der Richtung der Makrodiagonale aneinander gereiht, im Allgemeinen noch die Lage des früheren Prismas innehaben. Grössere Prismen behalten im Ganzen ihre Gestalt bei, zeigen aber, anstatt der erst spiegelglatten, nach der Umwandlung facettirte, aus rhombischen Felderchen zusammengesetzte Flächen.

Bei stärkeren Nadeln läuft die Umwandlungswelle langsam, bei schwächeren viel schneller ab; bei sehr feinen Nadeln erfolgt der Zerfall der Krystallmasse wie mit einem Schlage. Bei einer ungenügenden Menge des Lösungsmittels findet die Umwandlung nur mangelhaft statt; die Nadeln werden plötzlich von parallelen, zur Hauptaxe schief gerichteten Furchen und Spalten durchsetzt.

Es lässt sich hier ohne Zwang die Beschreibung der Platinchloriddoppelsalze zweier anderer Stickstoffbasen anfügen, die bei der Darstellung des Neurins [1]) in geringen Mengen als Nebenproducte gewonnen wurden.

Die eine Verbindung bildete in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkohol unlösliche, zerfliessliche Oktaëder mit abgerundeten Kanten und trichterförmig vertieften Flächen. Die Krystalle waren sehr durchsichtig und glänzend, von hell gelbbrauner Färbung und bildeten, in der Richtung der Axen mit einander verwachsen, sehr regelmässig rechtwinklig verzweigte Reihen, bisweilen aber auch regelmässige hexagonale Figuren, die wohl durch Aneinanderlagerung der Kryställchen in der Richtung der trigonalen Zwischenaxen des Oktaëders entstanden sind. Wegen der ziemlich starken Hygroskopicität und der schon bei etwa 100° erfolgenden theilweisen Zersetzung der Verbindung konnte ihr Platingehalt nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Der relativ hohe Pt-Gehalt (gefunden 34—35 % Pt), sowie das Auftreten eines bitter alkoholischen und zugleich ammoniakalischen Geruches beim Erhitzen spricht jedoch für die Annahme, dass in diesem oktaëdrischen Doppelsalze die Platinverbindung irgend eines Amines vorliegt.

Ein anderes Platindoppelsalz, viel schwerer löslich, als die Neurinverbindung, dem Neurinplatinsalmiak sonst aber ähnlich, krystallisirte in linsenförmigen, meist in der Sechs-

---

[1]) Das Neurin wurde nicht synthetisch, sondern, im Wesentlichen, nach der Vorschrift von Diaconow (Jahresber. d. Chem. 1867, 776) aus Hühner-Eidotter dargestellt. Ich gewann aus 3 Kilo Dottermasse bei möglichst vollkommener Erschöpfung des Materials 48—52 Grm. ClH-Neurinplatinchlorid, woraus sich für die Dottermasse ein Lecithingehalt von 4,2—4,4 % berechnet.

zahl radial um eine gemeinsame Axe gestellten, unter Winkeln von 60° zwillingsartig verwachsenen, dunkelrothbraunen Blättern, und kann wohl als der Platinsalmiak einer dem Neurin homologen (und zwar höheren homologen) Base betrachtet werden; es hinterliess nämlich bei der Veraschung 31,3 % Platin, also beträchtlich weniger als das ClH-Neurinplatinchlorid, das 31,98 % Pt enthält.

Das Auftreten einer solchen Base unter den Zersetzungsproducten des Lecithins würde es sehr wahrscheinlich machen, dass sich im Organismus auch Lecithine bilden, die an Stelle des Neurins höhere Homologe desselben enthalten.

Anhang.

Es sei mir gestattet, in den folgenden Blättern noch eine Anzahl Verbindungen zu beschreiben, welche, zum Theil zur Distearylglycerinphosphorsäure in einer gewissen Beziehung stehend, nicht ganz ohne theoretisches Interesse sind.

Zunächst sei zweier phosphor- und stearylhaltiger Säuren Erwähnung gethan, von denen die eine als solche, die andere in Gestalt ihres Natronsalzes erhalten und untersucht wurde und die, trotz vermuthlich ähnlicher chemischer Zusammensetzung, in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten merkwürdige Gegensätze erkennen lassen.

1) Eine phosphor- und stearylhaltige, wie ihr Natronsalz in Wasser leicht lösliche Säure, bildete sich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure auf nicht ganz reines Distearin. Distearin wurde mit etwa der halben Gewichtsmenge feingestossener PO_2OH anhaltend im verschlossenen Kölbchen auf 120°—150° erhitzt und das Ganze öfters umgeschüttelt. Nach etwa 8 Stunden konnte die geschmolzene, gebräunte Masse, vollkommen frei von PO_2OH-Theilchen, von dem zusammengebackenen festen Rückstande abgegossen werden. Sie reagirte stark sauer, enthielt viel Phosphor und stellte im geschmolzenen Zustande, unter dem Mikroskop betrachtet, eine homogene klare, bräunliche Flüssigkeit dar, die zu einer spröden, undeutlich krystallinischen Masse erstarrte. In wenig warmen Petroleumäther gelöst, schied sie eine ziem-

liche Menge unveränderten Distearins bei der Abkühlung wieder aus. Das saure, bräunliche, grün fluorescirende Filtrat wurde noch mit Aether verdünnt und dann so lange tropfenweise und unter Umschütteln mit alkoholischer Natronlauge versetzt, bis die saure Reaction in eine deutlich alkalische übergegangen war. Eine Fällung entstand nicht, die nur wenig getrübte Flüssigkeit veränderte sich auch nicht bei 12stündigem Stehen. Erst auf Zusatz von viel absolutem Alkohol bildete sich ein starker volumminöser Niederschlag, der sich mehr und mehr zusammenballte und zu Boden setzte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und der Spülalkohol mit der Lösung vereinigt, wobei abermals eine Fällung entstand. Diese wurde, nachdem sie sich abgesetzt hatte mit Alkohol gespült und mit der ersteren vereinigt.

Eine Probe der leicht harzig werdenden, gebräunten Masse, welche viel Stearinsäure und Phosphorsäure enthielt, löste sich leicht in kaltem Wasser zu einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit, in welcher durch Ansäuren in der Kälte keine Ausscheidung bewirkt wurde, die aber beim Kochen fast momentan Stearinsäure abschied. Sie enthielt also eine in Wasser und verdünnten Säuren leicht lösliche, Stearinsäure und wahrscheinlich auch Phosphorsäure enthaltende, sich beim Kochen unter Abspaltung von Stearinsäure zersetzende Säure. Um diese zu isoliren, wurde der ganze oben erwähnte Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Aether geschüttelt. Nachdem sich die Flüssigkeiten geschieden hatten, wurde die gelbliche Aetherlösung abgehoben und auf einer Uhrschale verdampft. Es hinterblieb ein stark saurer, homogener bräunlicher Syrup, der nach einiger Zeit in Nadeln krystallinisch erstarrte, viel Phosphor und Stearyl enthielt und gegen Wasser ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigte:

Wurde die etwas hygroskopische krystallinische Masse mit Wasser befeuchtet, so verwandelten sich die Krystalle schnell in Tröpfchen, welche sich mehr und mehr in der Flüssigkeit vertheilten und schliesslich mit derselben eine

gleichmässige, stark saure Emulsion bildeten; diese wurde schon bei gelindem Erwärmen mit einer genügenden Menge Wassers zu einer klaren, etwas dicklichen Flüssigkeit. Bei fortgesetztem und stärkerem Erwärmen trat, besonders schnell auf Zusatz einer Säure, eine Gerinnung ein, indem die Lösung zuerst schleimig-zähe und trübe wurde und dann Flocken von Stearinsäure abschied, die sich allmählich geschmolzen an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte. Die wässerige saure Flüssigkeit gab dann nur schwache Phosphorsäurereactionen, während, nach dem Eindampfen derselben, die Lösung des geglühten Rückstandes starke Phosphorsäurereactionen zeigte. Dies Verhalten beweist zur Genüge, dass wir in der beschriebenen Substanz eine zusammengesetzte Phosphorsäure haben, die sich mit Wasser zersetzt in Stearinsäure und Glycerinphosphorsäure; ihre übrigen Eigenschaften lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei etwa 35° zu einem etwas hygroskopischen Syrup, ist leicht löslich in Wasser, mit dem sie sich zuerst emulgirt, weniger leicht in verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das stark alkalische Natronsalz ist unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, sehr leicht in Wasser. Da sie in ihren Eigenschaften ziemlich in der Mitte steht zwischen Glycerinphosphorsäure und Distearylglycerinphosphorsäure, so ist mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie eine Monostearylglycerinphosphorsäure darstellt, die sich aus geringen Mengen dem Distearin beigemischten Monostearins gebildet haben kann. Das quantitative Verhältniss der Zusetzungsprodukte konnte jedoch wegen Mangels an Material nicht festgestellt werden.

2) Das in Wasser unlösliche Natronsalz einer phosphor- und stearylhaltigen Säure wurde auf folgende Weise erhalten: Distearin wurde in absolutem Alkohol gelöst, anhaltend mit alkoholischer Aethyloxydphosphorsäure erwärmt, indem der Alkohol allmählich mehr und mehr abdestillirt und der schliesslich hinterbleibende, aus zwei Schichten bestehende Rückstand noch eine Zeit lang auf etwa 120° erhitzt wurde. Der Rückstand wurde sodann

wieder in warmem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit feingestossener Soda digerirt, bis die Reaction derselben alkalisch geworden war. Die vom festen Rückstand abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, und die hinterbleibende Masse mit Aethyläther ausgezogen, wobei Distearin, Stearinsäureäther u. s. w. in Lösung gingen, eine natron- und phosphorhaltige Stearylverbindung in halb durchscheinenden Stückchen zurückblieb. Letztere, in warmem Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet, wurde der Analyse unterworfen.

0,0660 Grm. lieferten 0,0499 Grm. Stearinsäure = 75,61 %; und 0,0075 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0021 Grm. P = 3,2 %.

Ein distearylglycerinphosphorsaures Natron müsste liefern 76,07 % Stearinsäure und 4,15 % P.

Aus den Zahlen dieser einen Analyse lassen sich, besonders wegen der geringen angewandten Substanzmenge keine sicheren Schlüsse auf die Constitution der Verbindung ziehen. Dennoch möge hier wenigstens ihr eigenthümliches physikalisches Verhalten beschrieben werden:

Das Salz stellt ein äusserst leichtes trocknes Krystallpulver dar, ist fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem, leicht löslich in wässerigem Alkohol, aus dem es in schönen Blättchen krystallisirt. Es wird sowohl durch Wasser, wie durch Aether aus alkoholischer Lösung gefällt, durch letzteren bei allmählichem Zusatz in mikroskopischen Blättchen. Durch Erhitzen mit concentrirten Säuren wird es leicht zersetzt durch alkoholische, Alkalien leicht verseift. Gegen wässerige Natronlauge zeigt es ein eigenthümliches Verhalten: Beim Erhitzen mit diesem Reagens erfährt es keine chemische, wohl aber eine physikalische Veränderung; die Krystallblättchen verwandeln sich unter beträchtlicher Vergrösserung der Fläche in gitterartige Aggregate von in drei Richtungen sich sehr regelmässig durchkreuzenden Nadeln, in Geflechte, die in ihrer gesammten Begrenzung noch deutlich die Form der rhombischen Blättchen erkennen lassen. Bei längerem Erhitzen zerfallen dann diese Gitter in Flocken von verfilzten Fasern. Bei dieser molekularen Veränderung ist auch das specifische

Gewicht der Verbindung geringer geworden, die Flocken schwimmen jetzt auf der Flüssigkeit, während die Blättchen vor der Einwirkung schwerer waren als die Natronlauge. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint die Verbindung wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften. —

Bei mehrtägigem Erhitzen von Stearinsäure auf 230°—250° mit Glycerin, das schon wiederholt höheren Temperaturen ausgesetzt worden war und in Folge dessen viel Diglycerin enthielt, bildete sich ein

$$\text{Monostearyldiglycerin,}\quad \begin{matrix} C_3H_5\left\{\begin{matrix} O.CO.C_{17}H_{35} \\ OH \end{matrix}\right. \\ \quad\quad O \\ C_3H_5\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix},$$

und zwar ging die ganze angewandte Stearinsäuremenge in diese Verbindung über. 70 Grm. Stearinsäure lieferten 107,5 Grm. des Produktes, fast genau die Menge, welche sie nach der Berechnung (106,5 Grm.) hätte liefern müssen. Das geringe Mehrgewicht wurde durch mechanisch eingeschlossenes Glycerin bedingt. Ein Theil des gebräunten Produktes wurde aus warmem Alkohol, in dem es ausserordentlich leicht sich löste, umkrystallisirt. Die sich bei der Abkühlung ausscheidende gelblich-weisse, krümelig-flockige, aus mikroskopischen verbogenen rundlichen Blättchen bestehende fettartige Masse wurde filtrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 1,2431 Grm. lieferten 0,8200 Grm. Stearinsäure = 65,96 %.
II. 1,0893 Grm. lieferten 0,7176 Grm. Stearinsäure = 65,88 %.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Stearinsäure	65,96	65,88	65,71.

Das Monostearyldiglycerin ist, nach dem Umkrystallisiren aus Alhohol, auch in Aether leicht löslich. Es schmilzt bei circa 30° und erstarrt zu einem bei gewöhnlicher Temperatur weichen Wachs. Beim Befeuchten mit Wasser lockert sich

die erstarrte Masse oberflächlich auf und bildet eine milchig getrübte Schicht, die mikroskopische Körnchen suspendirt enthält. Durch wässerige Natronlauge wird die Verbindung schwierig, durch alkoholische sehr leicht verseift. —

Durch Einwirkung von Glyceryltribromid $C_3H_5Br_3$ auf neutrales phosphorsaures Silber bildete sich neben AgBr und gasigen Produkten auch eine syrupöse Substanz, die, an sich nur schwach sauer reagirend, beim Erhitzen mit Wasser stark saure Reaction annahm und in Glycerinphosphorsäure überging.

Sie ist wohl als

neutraler Phosphorsäure-Glycerinäther

anzusehen, der sich nach Gleichung

$$PO\left\{\begin{matrix}OAg\\OAg\\OAg\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\Br\\Br\end{matrix}\right\}C_3H_5 = PO\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}C_3H_5 + 3\,AgBr$$

gebildet haben kann und unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Glycerinphosphorsäure übergeht:

$$PO\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}C_3H_5 + 2H_2O = \begin{matrix}C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\\ PO\left\{\begin{matrix}O\\OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}.$$

Aehnlich wie dieser neutrale Aether mit Wasser Glycerinphosphorsäure bildet, kann er mit Alkohol entweder Glycerinphosphorsäureäthyläther liefern:

$$PO\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}C_3H_5 + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix}C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\\ PO\left\{\begin{matrix}O\\O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

oder Diäthylglycerinphosphorsäure:

$$PO\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}C_3H_5 + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix}C_3H_5\left\{\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.\\ PO\left\{\begin{matrix}O\\OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}.$$

In der That fand beim Erhitzen von Glyceryltribromid

und phosphorsaurem Silber mit absolutem Alkohol auf 200° eine Reaction im Sinne der zweiten Gleichung statt, und zwar bildeten sich wahrscheinlich zwei isomere Diäthylglycerinphosphorsäuren, deren Constitution wohl durch die Formeln

$$\begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.O.C_2H_5 \\ | \\ CH_2.O.PO\langle^{OH}_{OH} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.O.PO\langle^{OH}_{OH} \\ | \\ CH_2.O.C_2H_5 \end{array}$$

ausgedrückt werden kann. Sie wurden in Gestalt ihrer, vermuthlich nicht reinen oder nicht wasserfreien Barytsalze erhalten.

Nach dem Erhitzen der obenerwähnten Substanzen wurde das Produkt jener Reaction mit etwas Alkohol versetzt, die alkoholische Flüssigkeit vom AgBr abfiltrirt, der Alkohol wurde abdestillirt und der syrupöse stark saure Rückstand mit Wasser übergossen, wobei sich Alles, bis auf Tröpfchen von unverändertem Glyceryltribromid, löste. Die saure Lösung wurde nun mit einem Ueberschuss von $BaCO_3$ verrührt, wobei eine lebhafte CO_2-Entwickelung stattfand. Durch einmaliges Aufkochen wurde der saure kohlensaure Baryt zerstört, die Lösung filtrirt, das Filtrat bei mässiger Temperatur eingeengt und mit viel Alkohol versetzt, der die Barytsalze in zähen Tropfen fällte. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde in wenig Wasser gelöst, und die Lösung vorsichtig eingedampft. Zuerst schied sich ein körniger, weisser Niederschlag ab, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen runden scheibenförmigen oder polygonen Körperchen bestand. Er wurde, nachdem die concentrirte Lösung abgegossen und das Zurückgebliebene mit kaltem Wasser verdünnt worden war, durch Filtriren und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und analysirt.

0,5703 Grm. hinterliessen 0,3218 Grm. Asche ($Ba_2P_2O_7$) = 56,43 %; diäthylglycerinphosphorsaurer Baryt müsste 61,74 %, glycerinphosphorsaurer 72,69 % $Ba_2P_2O_7$ liefern. Das analysirte Salz steht also dem ersteren in seiner Zusammensetzung viel näher, und ist vielleicht im Wesentlichen dieses Salz, verunreinigt durch eine barytarme, möglicherweise hygroskopische Verbindung, oder saures Salz enthaltend.

Eine bessere Uebereinstimmung mit der Berechnung zeigte die Analyse des in der Mutterlauge enthaltenen, amorphen Barytsalzes. Die Mutterlauge, in der sich noch geringe Mengen des schwerlöslichen Niederschlages bildeten, hinterliess beim völligen Eindunsten einen dicken zähen Syrup, der, ähnlich dem glycerinphosphorsauren Baryt, nach anhaltendem Trocknen im Exiccator glasartig spröde und rissig wurde. Diese leicht lösliche Verbindung war, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine andere amorphe Modification des diäthylglycerinphosphorsauren Baryts.

Sie wurde bei 120° getrocknet, wobei sie etwas zusammensinterte und sich bräunte, und ebenfalls analysirt.

1,2795 Grm lieferten bei der Veraschung 0,7639 Grm. $Ba_2P_2O_7$ = 59,7 %; 61,74 % berechnet.

In den vorliegenden Blättern habe ich die wichtigsten Resultate meiner Untersuchungen mitgetheilt, und ich glaube, wenn auch nichts Vollständiges, so doch einiges Neue und Interessante geliefert zu haben.

Aeussere Umstände veranlassten mich, meine Arbeit in dieser unvollendeten Form abzubrechen; doch gedenke ich, das Ziel der Synthese des Lecithins nicht aus den Augen zu verlieren.

Für die Gewinnung der isomeren Distearylglycerinphosphorsäure, sowie der Palmitin- und Olein-Lecithinsäure ist nunmehr durch die vorliegenden Untersuchungen der richtige Weg angezeigt.

Leipzig, Drechsel's Laboratorium, Juli 1883.

Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes;

von

G. Hüfner und R. Külz.

1.

Quantitative Bestimmung der Hämoglobinmengen, welche beim Schütteln verdünnter Lösungen dieses Farbstoffs mit atmosphärischer Luft von wechselndem Kohlenoxydgehalte an letzteres Gas gebunden werden.

Chemiker und Physiologen haben sich lange Zeit bemüht, eine Methode aufzufinden, welche einen möglichst empfindlichen Nachweis kleiner Mengen von Kohlenoxydgas in der atmosphärischen Luft gestattet. Eine solche Methode wurde vor einigen Jahren[1]) auch wohl gefunden. Bekanntlich besteht dieselbe im Schütteln der fraglichen Luft mit einer sehr verdünnten Blutlösung und nachheriger Untersuchung von deren spectroskopischem Verhalten nach Zusatz eines der bekannten Reductionsmittel, sei dieses Stokes'sche Flüssigkeit, sei es Schwefelammonium.

So hat zuerst H. W. Vogel[2]) gezeigt, dass bei einem Kohlenoxydgehalte von 0,25 % in der Luft dieses Verfahren noch positive Resultate giebt; und Hempel[3]) ist es sogar gelungen, die Empfindlichkeitsgrenze der Probe bis zu 0,03 % Kohlenoxyd in der Luft hinauszurücken.

Da nun von vornherein zu erwarten ist, dass die Beständigkeit der beiden Streifen des Kohlenoxydhämoglobins sich nur dann mit Entschiedenheit wahrnehmen lassen wird[4]),

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 792 ff.

[2]) Das. 11, 236.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 403.

[4]) In der That hat Kreis (Pflüger's Archiv 26, 428) gefunden, dass, wenn eine verdünnte Blutlösung (1 : 40) etwa 48,5—49 % Kohlenoxydhämoglobin enthält, daneben aber 51—51,5 % Oxyhämoglobin, der spectroskopische Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins wegen dieser Erscheinung unmöglich wird.

wenn bereits sämmtliches Oxyhämoglobin, welches in einem gegebenen Falle vorhanden war, in die Kohlenoxydverbindung verwandelt ist, insofern dann der breite Reductionsstreifen des Hämoglobins, hervorgerufen durch die Wirkung des Schwefelammoniums oder der Stokes'schen Flüssigkeit auf noch vorhandenes Oxyhämoglobin, sich nicht mehr störend dazwischen schiebt, so wird bei solchem Versuche vor Allem darauf zu sehen sein, dass die Blutlösung äusserst verdünnt, und dass die absolute Kohlenoxydmenge, die mit ihr geschüttelt werden soll, hinreichend sei, um das gesammte, in der genommenen Probe vorhandene Hämoglobin zu sättigen.

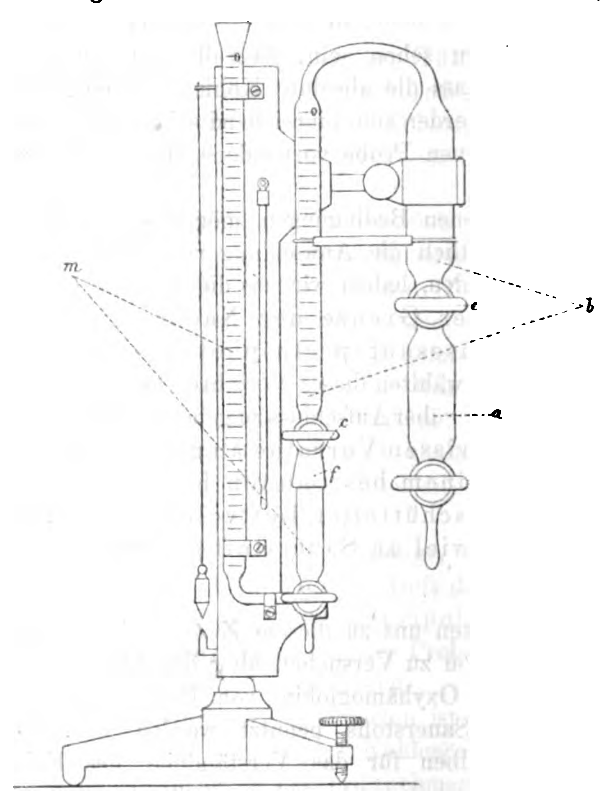
Um von jenen Bedingungen möglichst unabhängig zu sein, um namentlich die Anwendung von Reductionsmitteln völlig zu vermeiden, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases auf spectrophotometrischem Wege zu lösen. Wir wählten dieses Verfahren um so lieber, als es uns gleichzeitig darüber Aufschluss zu geben versprach, wie viel von einem gewissen Vorrathe an gelöstem Blutfarbstoff, bei je einem bestimmten Kohlenoxydgehalte eines damit geschüttelten Luftvolumens, an Kohlenoxyd und wie viel an Sauerstoff gebunden wird.

2.

Wir bedienten uns zu diesem Zwecke eines Apparates, der früher[1]) schon zu Versuchen über die Abhängigkeit der Dissociation des Oxyhämoglobins vom Partiärdrucke des atmosphärischen Sauerstoffs benutzt worden war. Da die Kenntniss desselben für das Verständniss des Folgenden unerlässlich ist, so sei er hier abermals beschrieben und abgebildet. Der Apparat (siehe die Fig. S. 258) besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen: einem an einem eisernen Stativ befestigten gläsernen, sogenannten Regnault'schen Manometer, *m*, und einem U-förmig gebogenen Schüttelgefässe, das bei *f* auf den kurzen Manometerschenkel aufgeschliffen ist, und das sich selber aus zwei verschiedenen

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 6, 94.

Abtheilungen zusammensetzt. Die kleinere Abtheilung, *a*. ist für die Aufnahme der Flüssigkeit, beziehungsweise Lösung eines Gas absorbirenden Körpers, die andere, *b*, für diejenige des Gasgemenges bestimmt, welches mit der Flüssigkeit geschüttelt werden soll. Die einzelnen Abtheilungen des Schüttelgefässes sind durch Hähne verschliessbar, und



zwar sind *c* und *e* Zweiweghähne, um einestheils eine gesonderte Füllung jeder der beiden Abtheilungen für sich, anderentheils, wenn nöthig, eine Communication des Manometers oder des Gasraumes mit der freien Luft zu gestatten.

3.

Um mit möglichst reinem Materiale zu arbeiten, wurde nicht verdünntes Blut selbst, sondern eine Auflösung reiner

Krystalle aus Hundeblut angewandt, und zwar war diese Lösung von einer so geringen Concentration — c im Mittel $= 0{,}00087$ —, dass sie ohne weitere Verdünnung sogleich vor dem Spectrophotometer untersucht werden konnte. Eine so geringe Concentration war aber in erster Linie durch die Dimensionen des einmal vorhandenen Apparates geboten; denn wenn wirklich der gewünschte Aufschluss über die Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases in der Luft und gleichzeitig ein solcher über die Vertheilung des Hämoglobins zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff erlangt werden sollte, so durfte das vorhandene Hämoglobin nicht ausreichen, um eines der beiden Gase vollständig zu sättigen. Da nun aber der Gasbehälter des Schüttelgefässes nur 127,8 Ccm. (bei 20°), der Flüssigkeitsbehälter aber 64 Ccm. (bei gleicher Temperatur) fasste, so konnte, wenn man anders Kohlenoxydprocente, die unter 0,1 liegen, versuchen wollte, die Concentration offenbar nicht höher gewählt werden. — Wir brauchen wohl kaum zu bemerken, dass die Concentration der jeweiligen Lösungen auf spectrophotometrischem Wege ermittelt ward.

4.

Geeignete Gasgemenge aus Luft und Kohlenoxyd, deren geringer Gehalt an letzterem Gase sich jedesmal hinlänglich genau angeben liess, wurden in einem etwa 1,6 Liter fassenden, mit einer Theilung versehenen und gut calibrirten, gläsernen Gasometer über luftgesättigtem Wasser hergestellt. Als Gemengtheile dienten 1) reine atmosphärische Luft und 2) eine schon kohlenoxydhaltige, in einem grösseren Zinkgasometer aufbewahrte Luft, deren Kohlenoxydgehalt vorher durch mehrere Verpuffungsanalysen genau festgestellt worden war. Letzterer Gehalt pflegte etwa 5 % zu betragen. Uebrigens wurde das Gasgemisch des gläsernen Gasometers nicht eher in den Schüttelapparat übergeleitet, als bis es circa 20 Stunden lang nach seiner Bereitung einer ruhigen Diffusion überlassen geblieben.

5.

Ausführung eines Versuchs. — Indem wir hinsichtlich der Reihenfolge der einzelnen Manipulationen und in Betreff der Handhabung des ganzen Apparates auf die in der Zeitschrift für physiologische Chemie[1]) gegebene Beschreibung verweisen, wollen wir hier nur anführen, dass nach Ablesung der Temperatur und nach Messung des Druckes, unter welchem das Gasgemisch stand, die Farbstofflösung während 5—7 Minuten auf's Heftigste mit dem ersteren geschüttelt, und dass endlich ein kleiner Theil davon in eine Absorptionszelle übergeführt wurde, die eine bequeme Untersuchung der Flüssigkeit vor dem Spectralapparate, bei Ausschluss der atmosphärischen Luft, erlaubte.

Hier geschah nun die Bestimmung der gleichzeitig vorhandenen Oxyhämoglobin- und Kohlenoxydhämoglobinmengen durch scharfe Messung der Lichtstärke in zwei empfindlichen Spectralregionen, unter Anwendung der bekannten Formeln:

$$h_o = \frac{A_o A'_o (E A_c - E' A'_c)}{A'_o A_c - A_o A'_c}$$

und

$$h_c = \frac{A_c A'_c (E' A'_o - E A_o)}{A'_o A_c - A_o A'_c};$$

worin

A_o das Absorptionsverhältniss des Oxyhämoglobins,
A_c „ „ „ Kohlenoxydhämoglobins

für die Spectralgegend $D_{32}E — D_{53}E$,

A'_o das Absorptionsverhältniss des Oxyhämoglobins,
A'_c „ „ „ Kohlenoxydhämoglobins

für die Spectralgegend $D_{63}E — D_{84}E$, ferner:

E den gefundenen Extinctionscoëfficienten für die erste Spectralgegend,
E' denjenigen für die zweite Spectralgegend,

und endlich:

h_o die absolute Menge des vorhandenen Oxyhämoglobins,
h_c „ „ „ der vorhandenen Kohlenoxydverbindung

bedeutet.

Als Werthe für die Constanten A_o, A'_o, A_c und A'_c dienten bei der Berechnung Zahlen, die v. Noorden und

[1]) Siehe Bd. 6, 97.

der Eine von uns schon früher für das gleiche Photometer, das auch wir benutzten, gefunden hatten; nämlich:

für A_0 die Zahl 0,00133
„ A'_0 „ „ 0,00100
„ A_c „ „ 0,00113
„ A'_c „ „ 0,00100

Unsere Versuche haben gezeigt, dass die Verschiedenheit der Werthe von A_o und A_c in der That gross genug ist, um eine gleichzeitige Bestimmung beider Hämoglobinverbindungen auf photometrischem Wege möglich zu machen.

6.

Statt aller ausführlichen Beschreibung geben wir im Folgenden sämmtliche Beobachtungsdaten und Rechnungsresultate eines einzelnen Versuchs in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Darin bedeutet v das Volumen der Lösung, H_0 die darin vorhandene Menge Oxyhämoglobin, ferner b' die Druckdifferenz im Manometer, t die Temperatur der Luft, τ die Temperatur am Barometer, b den herrschenden Barometerstand, P den Druck des Gases im Apparate und V_t das abgelesene, auf die herrschende Temperatur bezügliche Luftvolumen. Die Bezeichnungen „links“ und „rechts“ beziehen sich auf die vom Standpunkte des Beobachters aus gesehenen Manometerschenkel, und zwar ist unter dem linken der offene, unter dem rechten der mit dem Schüttelapparate communicirende Manometerschenkel zu verstehen; die zugehörigen Zahlen sind an der Skala des Kathetometers abgelesen. Das Gas ist feucht gemessen.

Tabelle I.

v = 64,0 Ccm. H_0 = 0,05605 Grm.	Sauerstoffgeh. d. Gasgem. 20,91 % Kohlenoxydgeh. „ 0,25 „
Beobachtungsdaten zur Messung von Druck u. Volum des Gases.	Photometrische Resultate.
Links = 594,2 Mm. Rechts = 515,5 „	E = 0,72886 E' = 0,87570
b' = +78,7 Mm. t = 18,4° b = 728,6 „ τ = 17,2° P = 789,2 „ V_t = 127,8 Ccm.	h_c = 0,03387 h_0 = 0,02217 $h_c + h_0$ = 0,05604

Hiernach sind bei einem Gehalte des Gasgemisches von 0,25 % an Kohlenoxyd 60,44 % vom vorhandenen Hämoglobin an Kohlenoxyd gebunden.

7.

Wir haben im Ganzen zwölf solcher Versuche mit elf verschiedenen Gasgemischen ausgeführt. Folgende Tabelle giebt davon eine vollständige Uebersicht. Darin enthält die erste Columne die Versuchsnummer, die zweite giebt den Procentgehalt der Atmosphäre an Kohlenoxyd, die dritte denjenigen an Sauerstoff an; in der vierten ist das angewandte Oxyhämoglobin in Grammen, in der fünften das gefundene Kohlenoxydhämoglobin, in der sechsten das gefundene Oxyhämoglobin und in der siebenten das gebildete Kohlenoxydhämoglobin in Procenten der Gesammtmenge des vorhandenen Hämoglobins verzeichnet.

Tabelle II.

Versuchsnumm.	CO in Volumproc.	O in Volumproc.	H_0	h_c	h_0	H_c in Gewichtsproc.
1	7,64	19,36	0,05138	0,05129	0	100,0
2	3,92	20,13	0,05138	0,05129	0	100,0
3	1,65	20,61	0,05866	0,05855	0	100,0
4	1,32	20,68	0,05138	0,04649	0,00503	90,3
5	0,99	20,75	0,05688	0,04779	0,00853	84,9
6	0,66	20,82	0,05605	0,04320	0,01256	75,6
7	0,49	20,86	0,05605	0,03705	0,01889	66,2
8	0,33	20,89	0,05688	0,03675	0,02042	64,3
9	0,25	20,91	0,05605	0,03387	0,02217	60,4
10	0,11	20,93	0,05605	0,02829	0,02763	50,6
11	0,11	20,93	0,05605	0,02635	0,02969	47,0
12	0,041	20,95	0,05605	0,02196	0,03448	38,9

In Versuch 12 ist die eine Bedingung unserer Versuche, wonach die vorhandene Hämoglobinmenge nicht ausreichen darf, um eines der beiden Gase vollständig zu sättigen, zwar nicht erfüllt; sein Resultat kann also auch nicht zur Lösung

der Frage herangezogen werden, nach welchem Gesetze sich überschüssiges Kohlenoxyd- und Sauerstoffgas in eine unzureichende Menge Farbstoff theilen; dagegen kann dieser Versuch immer noch zur Lösung der anderen Aufgabe beitragen, nämlich zu zeigen, dass man mit Hülfe des Spectrophotometers im Stande ist, die Gegenwart noch recht kleiner Mengen von Kohlenoxydgas in der Athmungsluft nachzuweisen. Der Antheil des von einer Kohlenoxydmenge, die nur 0,041 Vol.-Proc. der Atmosphäre beträgt, in Beschlag genommenen Blutfarbstoffs ist in der That noch bedeutend genug (38,9 %), um die Annahme zu rechtfertigen, dass sich nach unserem Verfahren selbst noch kleinere Mengen Kohlenoxyd mit Sicherheit werden nachweisen lassen. Insofern stimmt dieses Resultat sowohl mit Hempel's, wie mit Gréhant's[1]) Versuchsergebnissen überein, wonach die Grenze der Nachweisbarkeit des gefürchteten Gases etwa bei 0,03 % in der Atmosphäre zu liegen scheint.

Wir glauben aber durch das Folgende beweisen zu können, dass unsere Methode nicht blos darüber Aufschluss zu geben vermag, dass überhaupt noch Kohlenoxyd in der Atmosphäre zugegen ist, sondern auch, wenigstens mit ziemlicher Annäherung, darüber, wie viel davon zugegen ist. Unsere Zuversicht gründet sich auf die Ermittelung der gesetzmässigen Beziehung, welche zwischen der procentischen Menge des mit Kohlenoxyd verbundenen Farbstoffs und den jeweiligen Partiärdrücken des in der Atmosphäre vorhandenen Kohlenoxyd- und Sauerstoffgases bestehen wird.

8.

Die Frage, wie sich wohl eine gegebene Hämoglobinmenge auf die beiden Gase, Sauerstoff und Kohlenoxyd, vertheilt, wenn letztere gleichzeitig in solchen Massen vorhanden sind, dass der vorhandene Farbstoff nicht ausreicht, auch nur eines derselben vollständig in Beschlag zu nehmen, gehört

[1]) Gaz. méd. de Paris. 1878, S. 529 ff.

zu derjenigen Classe von Aufgaben, an denen sich die Richtigkeit der von Guldberg und Waage aufgestellten Theorie der chemischen Massenwirkung[1]) prüfen und erproben lässt; denn in der That handelt es sich beim Schütteln einer Auflösung von Oxyhämoglobin mit einem zugleich Sauerstoff und Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemische um einen Process, in welchem die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich geht. Wie wir wissen, dass das Kohlenoxydgas im Stande ist, den Sauerstoff aus seiner Hämoglobinverbindung auszutreiben, ebenso ist bekannt, dass freier Sauerstoff rückwärts, wenn auch nur sehr langsam und allmählich, die entsprechende Kohlenoxydverbindung zu zersetzen vermag. Jedenfalls wird, wenn beide Gase zugleich und im Ueberschusse auf Oxyhämoglobin einwirken, zuletzt ein Gleichgewichtszustand eintreten, d. h. ein solcher Zustand, wo das Bestreben des freien Sauerstoffs, das gebildete Kohlenoxydhämoglobin zu zerlegen, ebenso gross ist, wie das Bestreben des freien Kohlenoxyds, das noch vorhandene Oxyhämoglobin zu zersetzen. Es wird zuletzt, wenn k das entsprechende Bestreben des freien Sauerstoffs, k' dasjenige des freien Kohlenoxyds bezeichnet, und wenn ferner p die vorhandene Sauerstoffmenge, p' die noch vorhandene freie Kohlenoxydgasmenge (beide Gasmengen ausgedrückt in Cubikcentimetern und reducirt auf 0^0 und 1 Meter Druck), wenn weiter q das restirende Oxyhämoglobin, q' die Menge der bereits vorhandenen Kohlenoxydverbindung bedeutet, die Gleichung gelten:

$$k \,.\, p \,.\, q' = k' \,.\, p' \,.\, q.$$

9.

Die Theorie von Guldberg und Waage setzt bekanntlich voraus, dass die „activen Massen" der auf einander wirkenden Stoffe sich in derselben Volumeinheit bei einander befinden. In den oben beschriebenen Versuchen ist dieser Voraussetzung freilich nicht in aller Strenge genügt; insofern

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 19, 69—114.

dort die Masse des einen, des Oxyhämoglobins, in wässriger Lösung, die activen Massen der beiden anderen Stoffe aber zunächst nur in dem über der ersten befindlichen Luftraume frei enthalten waren; allein man wird nicht mit Unrecht annehmen dürfen, dass die geforderte Bedingung jedesmal während so langer Zeit wenigstens annähernd erfüllt gewesen sei, als Flüssigkeit und Gas im selben Raume heftig durcheinander geschüttelt wurden. — Es ist ferner in Tabelle II ein Versuch (No. 12) mit angeführt, wo mehr Hämoglobin zugegen war, als von dem vorhandenen Kohlenoxydgase gesättigt werden konnte. Auf diesen, sowie auf die Versuche 1—3, wo umgekehrt die Menge des gebildeten Kohlenoxydhämoglobins verhältnissmässig sehr gross war, daher die photometrische Bestimmung etwaiger kleiner Oxyhämoglobinmengen unmöglich genau sein konnte, haben wir bei der folgenden Betrachtung keine Rücksicht genommen.

Wir bezeichnen im Folgenden die gesammte vorhandene Sauerstoffmenge[1]), gemessen in Cubikcentimetern und reducirt auf 0° und 1 Meter Druck, mit P, die ebenso gemessene Kohlenoxydmenge mit P', die Masse des gelösten Oxyhämoglobins mit Q, diejenige des Kohlenoxydhämoglobins mit Q' und die nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes umgesetzte Menge von Q und P', in Aequivalenten ausgedrückt, mit x, und erhalten dann für den Gleichgewichtszustand die Gleichung:

$$k(P+x).(Q'+x) = k'(P'-x).(Q-x).$$

Da nun Q' im Anfange = 0, so ändert sich diese Gleichung um in:

$$k(P+x).x = k'(P'-x).(Q-x), \tag{1}$$

und es wird, wenn für $\frac{k}{k'}$ gesetzt wird $\varkappa$:

$$\varkappa = \frac{(P'-x).(Q-x)}{(P+x)x}. \tag{2}$$

[1]) Dieselbe setzt sich in jedem Falle zusammen aus dem freien, gasförmigen Antheile, a, und dem vom Lösungswasser bei dem herrschenden Drucke und der herrschenden Temperatur absorbirten Theile, b.

Will man nun $\varkappa$ aus unseren Versuchen berechnen, so hat man sich zu erinnern, dass die Gewichtseinheit Hundehämoglobin sich mit 1,20 Volumeinheiten (reducirt auf 0° und 1 Meter Druck) Sauerstoff- oder Kohlenoxydgas verbindet[1]); dass folglich, wenn die umgesetzte Farbstoffmenge $= x$, die dieser äquivalente Gasmenge (reducirt auf 0° und 1 Meter Druck) $= 1{,}2 . x$ zu setzen ist.

Die Gleichung für $\varkappa$ wird also für unsere Versuche lauten:

$$(3) \qquad \varkappa = \frac{(P' - 1{,}2 . x) . (Q - x)}{(P + 1{,}2 . x) x}.$$

Wir haben nach dieser Gleichung den Werth von $\varkappa$ aus den betreffenden Daten jedes unserer für diesen Zweck brauchbaren Versuche herausgerechnet und als Mittel aus allen Einzelwerthen die Zahl 0,0068 gefunden.

10.

Zur Berechnung von x aus der für den Gleichgewichtszustand gültigen Bedingungsgleichung (1) gelangt man durch die Gleichung zweiten Grades:

$$P' Q = x^2 (\varkappa - 1) + x (\varkappa P + Q + P'),$$

und findet:

$$(4) \qquad x = \mp \sqrt{\left\{ \frac{\varkappa P + Q + P'}{2 (\varkappa - 1)} \right\}^2 + \frac{P' Q}{\varkappa - 1}} - \frac{\varkappa P + Q + P'}{2 (\varkappa - 1)}.$$

Hier wird der erste, unter dem Wurzelzeichen stehende, Theil negativ, da $\varkappa < 1$, also der ganze Nenner negativ ist; das zweite, ausserhalb des Wurzelzeichens stehende, Glied der Gleichung aber muss aus demselben Grunde positiv werden.

Stellt man nun für $\varkappa$ den oben angegebenen Werth 0,0068 ein und berechnet x aus den Beobachtungsdaten jedes einzelnen Versuchs, so erhält man eine Reihe von Werthen,

[1]) Siehe dies. Journ. [2] 22, 382.

die wir mit den experimentell gefundenen in folgender Tabelle zusammenstellen.

Tabelle III.

P	P'	Q	x		h_c in Procenten.	
			berechnet	gefunden	berechn.	gefund.
20,85	1,31	0,05152	0,04619	0,04649	89,6	90,3
19,52	0,98	0,05632	0,04928	0,04779	87,5	84,9
20,34	0,64	0,05576	0,04533	0,04320	79,0	75,6
17,82	0,41	0,05594	0,04205	0,03705	75,2	66,2
18,15	0,30	0,05717	0,03780	0,03675	66,1	64,3
20,02	0,24	0,05604	0,03374	0,03387	60,2	60,4
17,99	0,099	0,05592	0,02164	0,02829	38,7 [1]	50,6 [1]
20,14	0,10	0,05604	0,02056	0,02635	36,7 [1]	47,0 [1]

11.

Wir haben zu bequemerer Veranschaulichung eine graphische Darstellung von beiderlei Resultaten, die Procente betreffend, auf der angehängten Tafel III gegeben. Der Gang der ausgezogenen Curve ist derselbe, der sich direct aus unseren Beobachtungsdaten ergiebt; dagegen stellt die punktirte Curve den idealen Verlauf dar, wie er durch Rechnung unter Zugrundelegung der Guldberg-Waage'schen Theorie und unter Benutzung jener empirischen Daten gefunden wird. Dabei ist zu bemerken, dass diejenigen Punkte der Abscisse, auf welche die einzelnen Ordinaten aufgetragen sind, den ursprünglichen Procentgehalten der angewandten Gasgemische an Kohlenoxyd entsprechen, nicht aber den unter P' in Tabelle III verzeichneten Werthen, welche nur das jedesmal absolut vorhandene Kohlenoxydvolum, reducirt auf 0° und 1 Meter Druck, angeben. Das ursprüngliche Verhältniss zwischen den Sauerstoff- und Kohlenoxydprocenten ist allerdings während des eigentlichen Versuchs durch

[1]) Von je zwei solchen auf einander folgenden Werthen ist bei Construction der auf Taf. III aufgezeichneten Curven jedesmal das Mittel genommen.

das Hinzutreten der vom Lösungswasser absorbirten Sauerstoffmenge einigermaassen verschoben.

Wie man sieht, stimmen beide Curven in einem Grade mit einander überein, der uns zunächst befriedigen darf. Beide Resultate, das empirische, wie das von der Theorie geforderte, dienen einander zu gegenseitiger Bestätigung.

Können wir in dieser nahen Uebereinstimmung vorerst einen neuen Beweis für die Richtigkeit und Brauchbarkeit der Guldberg-Waage'schen Theorie erblicken, so giebt uns umgekehrt die auf dem Wege der Rechnung abgeleitete Curve ein bequemes Mittel an die Hand, um aus dem Procentgehalte einer Blutfarbstofflösung an Kohlenoxydhämoglobin den Kohlenoxydgehalt einer Luft zu erschliessen, mit welcher jene Lösung geschüttelt ward; — natürlich immer nur unter der Voraussetzung, dass Volumen und Concentration der Lösung und Volumen des Gasgemenges zu einander etwa im gleichen Verhältnisse stehen, wie bei dem von uns benutzten Apparate.

12.

Gréhant[1]) hat durch Experimente an Hunden, deren Blut er auf seine Capacität für Sauerstoff untersuchte, nachdem die Thiere vorher eine Zeit lang Gasgemische von bekanntem Kohlenoxydgehalte geathmet hatten, Resultate erzielt, die mit den unserigen bisweilen merkwürdig nahe übereinstimmen; besonders auffallend ist, dass auch Gréhant das Blut etwa zur Hälfte mit Kohlenoxyd gesättigt fand, wenn das eingeathmete Gasgemisch nur 0,2 % Kohlenoxyd enthalten hatte; nach unserer Curve soll dies bei etwa 0,19% geschehen. Dass indessen Versuche mit lebendem Blute, wo es an secundären Kräften, die jenes Gleichgewicht stören, gewiss nicht fehlt, über die vorliegende Frage genügenden Aufschluss nicht ertheilen können, leuchtet ein.

Vielleicht gelingt es, den für unser Problem so wichtigen Werth von $\frac{k}{k'}$ durch weitere Versuche noch genauer festzu-

---

[1]) Gazette médic. de Paris 1878, S. 529 ff.

stellen, und zwar durch Versuche mit Gasgemischen, die nicht aus Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft, sondern aus Kohlenoxyd und reinem Sauerstoffe zusammengesetzt sind.

Tübingen, im Juli 1883.

Entgegnung auf die redactionelle Bemerkung[1]) des Herrn Professor Hermann Kolbe;

von

Br. Lachowicz.

Durch den Abdruck einer von mir verfassten Abhandlung, betitelt: Ein Beitrag zur chemischen Statik, in diesem Journal glaubte ich Herrn Professor Kolbe eine Freundlichkeit erwiesen zu haben, da es bekanntlich genug chemische Zeitschriften giebt, in welchen die oben genannte Arbeit Aufnahme hätte finden können. Seine bei diesem Anlasse gegen mich, wie überhaupt gegen die modernen Chemiker gerichteten Ergüsse beweisen, dass meine Freundlichkeit schlecht angebracht war. Bei Uebersendung meiner Arbeit ging ich von dem Gesichtspunkte aus, dass bei einer Zeitschrift für exacte Wissenschaften es durchaus nicht nothwendig sei, wie etwa in einem politischen Blatte, dass der Einsender die gleichen Ansichten habe wie der Herausgeber; denn in dem Falle müsste das Journal für praktische Chemie eigentlich keine Mitarbeiter haben, auch bin ich als Nichtdeutscher fremd allen daherigen Parteiinteressen. — Ich habe meine theoretischen Betrachtungen auf Thatsachen gestützt und bleibe nach wie vor bei der Ansicht, dass der Fortschritt der Chemie, wie jeder anderen exacten Wissenschaft, nicht allein auf grenzenloser Anhäufung von Thatsachen, sondern

---

[1]) Dies. Journ. [2] Bd. 28, 167 (d. Red.).

ebenso auf dem Forschen nach ihren Gesetzmässigkeiten und der Ursache der letzteren beruht. Auf diesem Standpunkte werde ich auch fernerhin verbleiben und will ihn nicht mit dem soliden chemischen Boden des Herrn Professor Kolbe vertauschen; denn ich glaube, dass der Boden, auf welchen er sich zu stellen beliebt, ihn weder solide fortschreiten, noch solide Resultate gewinnen, sondern ihn einfach still stehen lässt. Dies ist auch der Grund, weshalb ich mich auf sachliche Auseinandersetzungen mit Professor Kolbe nicht einlassen kann und werde. Wir würden uns doch nicht verstehen.

Bern, im August 1883.

Note zu vorstehender Entgegnung.

Man wird nicht erwarten, dass ich auf die Entgegnung des Hrn. Lachowicz antworte; sie spricht für, oder richtiger gegen sich selbst, und giebt zugleich beredtes Zeugniss von der „Bescheidenheit" heutiger moderner Chemiker. — Ein Gleichniss mag meine Auffassung der Sache darlegen:

Eine alte Henne hatte Jahre lang fleissig Eier gelegt und vielen Hähnchen das Leben gegeben, sie nachher direkt und indirekt auch mit (geistiger) Speise versorgt, so dass sie kräftig heranwuchsen. Unter diesen war eins, welches, kaum dem Ei entschlüpft, selbstbewusst gleich dem Orte zueilte welchen der gereifte Hahn mit Vorliebe wählt, um unter Flügelschlagen und Krähen sich bemerklich zu machen, und verkündete, dass die alte Henne, wenn sie auf dem Standpunkte, den sie bisher behauptete, verharre, und nicht seinen, Hähnchens, modernen Weg gehe, ferner keine Eier mehr legen werde.

Um seine Leistungsfähigkeit zu beweisen, wollte Jung-Hähnchen nun auch gleich selbst ein Ei legen, that's, und

nahm mit Erstaunen wahr, dass sein Edukt nicht ein gewöhnliches Ei war, sondern eins von ganz besonderer Beschaffenheit.

Voller Freude über seine Leistung wollte es die ihm noch nicht gewachsenen Flügel heben und auffliegend seinen Ruhm verkünden, da — fiel es in einen Tümpel.

Ob es ihm gelungen ist, sich daraus zu retten, und nachher noch zu Ansehen zu kommen, oder ob es darin untergegangen ist, darüber weiss man zur Zeit noch Nichts.

H. Kolbe.

Pyridin im käuflichen Ammoniak;

von

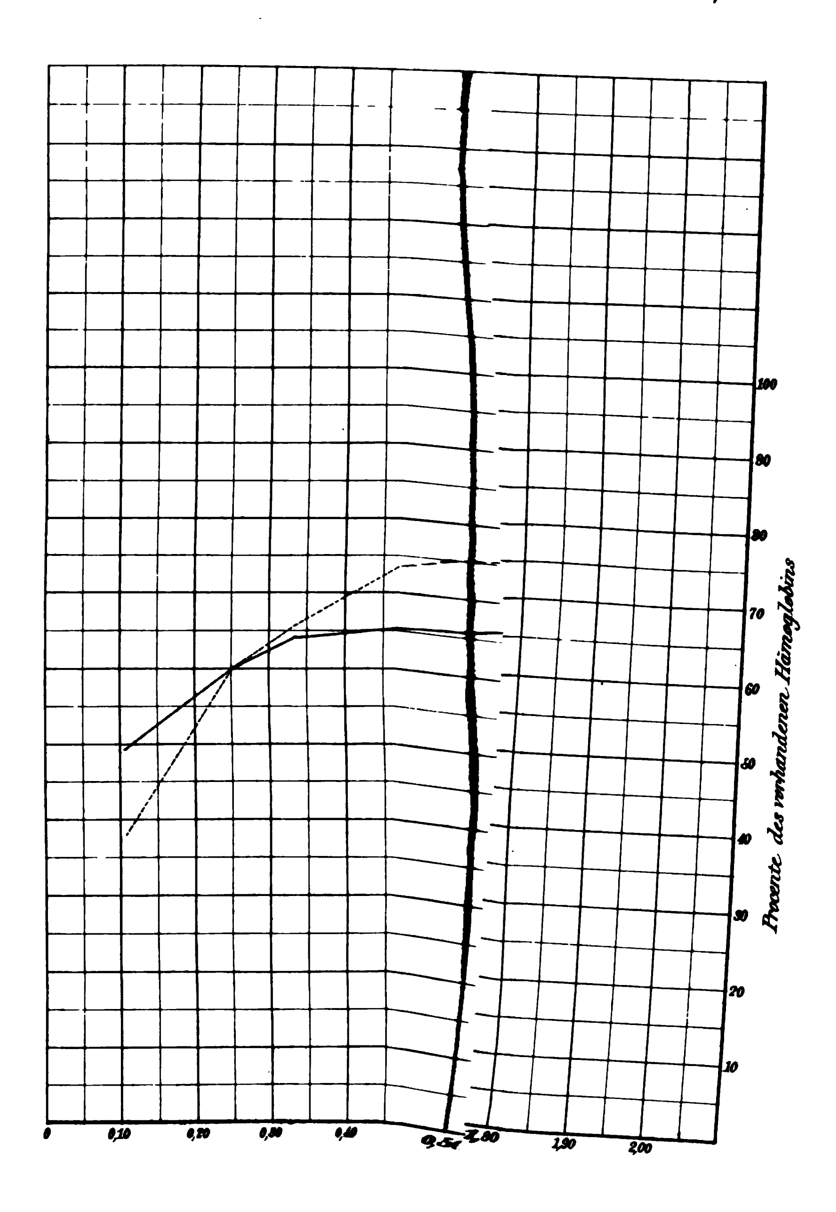
H. Ost.

Im käuflichen Ammoniak finden sich häufig kleine Mengen Pyridin, was nichts Auffallendes hat, da das Ammoniak aus dem Gaswasser stammt, welches bekanntlich auch Pyridin enthält. Man entdeckt das Pyridin im Ammoniak durch unvollständiges Neutralisiren desselben mit Salzsäure; Pyridin verbindet sich ganz zuletzt mit der Säure und macht sich durch seinen intensiven Geruch leicht bemerklich. Zur sicheren Nachweisung desselben destillirt man die nahezu mit Salzsäure neutralisirte Ammonflüssigkeit, fängt das Destillat in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, zieht mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug, wenn der Alkohol verjagt ist, mit Platinchlorid. Nach Abscheidung des Platinsalmiaks krystallisirt aus den Mutterlaugen das Platindoppelsalz des Pyridins in orangerothen, glatten, verzweigten, wasserfreien Prismen, welche in heissem Wasser leicht, auch in kaltem ziemlich löslich sind und sich beim Erhitzen mit Wasser, wie bekannt, rasch zersetzen unter

Bildung des schwerer löslichen, hellgelben Platinchlorür-doppelsalzes. Aus $2^1/_2$ Kilo eines von C. F. A. Kahlbaum bezogenen rohen Ammoniaks konnten mehrere Gramme Pyridin-Platinchlorid isolirt werden. Die reinsten Krystalle enthielten 34,4 % Pt, die zweite Krystallisation 35,0 %, die letzte 33,7 % Pt (berechnet für $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$ = 34,3 % Pt).

Ebenso fand sich Pyridin in einem rohen Ammoniak von Erdmann in Leipzig-Lindenau, keins dagegen im Ammon pur. und puriss. derselben Fabrik und in anderen reinen Proben. Herr Dr. Bannow (Firma Kahlbaum) theilt mir freundlichst mit, dass nach seinen Erfahrungen in den meisten rohen Ammoniaken Pyridin enthalten sei, noch häufiger aber wohl Pyrrol, wenigstens geben viele Ammoniake nach dem Uebersättigen mit Säuren eine rothe Färbung und riechen beim Destilliren zuletzt nach Pyrrol.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.



Lith. C Kirst, Leipzig

Ueber Carbonyldiphenyloxyd und Oxydiphenylenketon, zwei aus Salicylsäure entstehende Ketone $(C_{12}H_8O)CO$, und deren Derivate;

von

R. Richter.

Die erstere, in der Ueberschrift Carbonyldiphenyloxyd genannte Verbindung wurde zuerst von Kolbe und Lautemann[1]) gelegentlich ihrer Untersuchung: „Ueber die Constitution und Basicität der Salicylsäure" beobachtet, jedoch nicht näher erforscht; dieser Körper ist Nebenprodukt der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron. Bei genauerem Studium dieser Reaction gelang es mir, grössere Mengen davon darzustellen, sowie andere Wege zu seiner Gewinnung aufzufinden; auch wurde die Entstehung einer isomeren Verbindung, des in der Ueberschrift schon genannten Oxydiphenylenketons, beobachtet.

Nach den obigen Bezeichnungen der beiden Isomeren sind dieselben Ketone, und zwar kann der erstere Körper als Diphenyloxyd betrachtet werden, in welchem zwei gleichartige Wasserstoffatome durch Carbonyl substituirt sind: $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$. Die isomere Substanz lässt sich vielleicht als Diphenylenketon auffassen, in welchem ein Atom Phenylwasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist: $\left\{\begin{matrix}C_6H_3OH\\C_6H_4\end{matrix}\right\}CO$. Das erstere Keton soll dem entsprechend im Folgenden als Carbonyldiphenyloxyd, das andere als Oxydiphenylenketon bezeichnet werden.

I. Carbonyldiphenyloxyd, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$,

(vom Schmelzpunkt 173°—174°).

Das reine Carbonyldiphenyloxyd bildet lange, concentrisch gruppirte, weisse, glänzende Nadeln, welche leicht sublimiren

---

1) Ann. Chem. Pharm. 115, 197.

und den Schmelzpunkt 173°—174° haben.[1]) Die Löslichkeit in Aether ist gering, während siedender Alkohol 8,5 % aufnimmt, wovon beim Erkalten desselben 7,8 % auskrystallisiren, so dass 0,7 % noch in Lösung bleiben. In Petroleumäther und kaltem Alkohol ist die Substanz wenig löslich, in Benzol und namentlich in Chloroform etwas leichter, in Wasser hingegen fast unlöslich. Die Elementaranalysen[2]) dieser bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

1) 0,291 Grm. gaben 0,848 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O.
2) 0,1787 „ „ 0,5213 „ „ „ 0,0765 „ „
3) 0,3755 „ „ 1,0925 „ „ „ 0,1426 „ „

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{13}	156	79,59	79,46	79,55	79,34
H_8	8	4,1	4,3	4,2	4,2
O_2	32	16,3	—	—	—

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Kolbe und Lautemann erhaltenen überein und führen zu der Formel $C_{13}H_8O_2$.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron, durch welche Reaction Kolbe das Carbonyldiphenyloxyd erhielt[3]), tritt gleich anfangs Salzsäure und

[1]) Der früher in meiner vorläufigen Mittheilung angegebene Schmelzpunkt 170° ist theils auf Benutzung eines (wie sich später zeigte) kleinen Schwankungen unterworfenen Thermometers, theils auf eine minimale Verunreinigung zurückzuführen, die auch dem Sublimat anhaftet.

[2]) Die Verbrennungen wurden sämmtlich mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt, die halogen-, schwefel- und stickstoffhaltigen Substanzen mit Berücksichtigung der entsprechenden Modificationen.

[3]) Folgende andere Bildungsweisen dieser Verbindung sind in neuerer Zeit bekannt geworden:

a. Aus Fluoren durch Oxydation (Barbieri, Ann. chim. phys. [5] 7, 499), durch Schmitz in Frage gestellt.

b. Behr u. Dorp (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 398) aus Phenol und Bleioxyd.

c. Wichelhaus u. Salzmann (das. 10, 1398) durch Oxydiren des durch Reduction des Euxanthons entstandenen Carbodiphenylens.

Kohlensäure und dann bei höherer Temperatur nochmals viel Kohlensäure auf; das Destillat enthält Phenol. Die Vermuthung liegt demnach nahe, dass nascirendes Phenol[1]) sich mit nascirender Phosphorsäure zu Phosphorsäure-Phenyläther verbinde, welcher auf Salicylsäure weiter reagirt. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermuthung wurde reiner phosphorsaurer Phenyläther zunächst mit neutralem salicylsaurem Natron erhitzt und destillirt. In der That werden ziemliche Mengen des Produktes, ca. 18 %, erhalten. Nach der folgenden Gleichung sollte 1 Mol. phosphorsaurer Phenyläther 3 Mol. des Ketons, 1 Mol. phosphorsaures Natron und 3 Mol. Wasser bilden:

$$PO\left\{\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}\right. + 3C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix}\right. = 3CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O + PO\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\\ONa\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

Neben dieser Reaction laufen aber noch andere Processe her; trotzdem ist diese Bildungsweise des Carbonyldiphenyloxyds bis jetzt die ergiebigste[2]) und hat deshalb zur Darstellung grösserer Mengen gedient.

Darstellung des Carbonyldiphenyloxyds.

Nach vielen Versuchen ergab sich als beste Methode: gleiche Gewichtstheile phosphorsauren Phenyläthers[3]) und

---

d. Merz u. Weith (das. 14, 192) aus Phenol und Aluminiumchlorid durch Oxydation des entstandenen Methylendiphenyloxyds.

e. Gräbe u. Ebrard (das. 15, 1679) die Beobachtung Wichelhaus u. Salzmann's wesentlich bestätigend. (Die angekündigten Versuche Gräbe u. Ebrard's, das Euxanthon synthetisch aus Methylendiphenyloxyd zu gewinnen, sind auch von mir bereits vor zwei Jahren vorbereitet worden, da die Identität des Carbodiphenylens mit dem unten beschriebenen, leicht darstellbaren Methylendiphenyloxyd unzweifelhaft schien.) Alle diese Methoden liefern nur sehr geringe Mengen der obigen Verbindung; durch Destillation mit Phosphoroxychlorid gewinnt man verhältnissmässig am meisten (4 %).

f. Perkin (das. 16, 339) aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid.

[1]) Für die Betheiligung des Phenols in nascirendem Zustande an der Reaction spricht auch Behr u. Dorp's Darstellung aus Phenolblei und die spätere von Merz u. Weith aus Chloraluminiumphenylat (s. S. 274, Anm. 2, c und d).

[2]) Perkin's Methode aus neuester Zeit ist wohl noch ergiebiger.

[3]) Leicht dargestellt nach Glutz, Ann. Chem. Pharm. 148, 193.

salicylsauren Natrons, und zwar je 20 Grm. in einer tubulirten Retorte von 100 Ccm. Inhalt zu erhitzen. (Diese Quantitäten entsprechen dem Moleculargewichtsverhältniss 1:2.) Unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure (welche durch Kalkwasser nachgewiesen wurde) destillirt aus der anfangs geschmolzenen gelben Masse Phenol in die gut gekühlte Vorlage; nach höchstens 10 Min. schäumt die bald dunkel und zähe gewordene Masse plötzlich stark auf, durch kräftiges Schütteln der Retorte und Entfernen der directen Heizung ist in wenig Augenblicken die Gefahr des Uebersteigens verhindert, und nun destillirt aus dem sich noch wenig aufblähenden verkohlenden Rückstand ein dickes, gelbes, meist schnell krystallisirendes Oel über. Dies fängt man gesondert auf, nachdem an den Retortenhals ein einfaches Glasrohr zum Kühlen angesetzt ist. Da in diesem zweiten Stadium die Gefahr des Ueberschäumens vorüber ist, thut man gut, das sehr schwer bei ungefähr 380°—400° überdestillirende Oel mit einem durch Schwefelsäure getrockneten lebhaften Kohlensäure- oder Luftstrom[1]) überzutreiben und den Retortenbauch vorher noch mit einer Wärmehülle[2]) zu versehen. In zwei Stunden ist die Destillation beendet; so können täglich bequem 250 Grm. salicylsaures Natron verarbeitet werden, wenn man immer aus zwei Retorten das Hauptprodukt abdestillirt und währenddem mit einer dritten und vierten das erste Stadium der Reaction einleitet. Durch Rectificiren des zuerst übergehenden Phenols gewinnt man noch eine ansehnliche Menge des später destillirenden gelbroth gefärbten Hauptproduktes, das ein Gemisch des Ketons mit etwas Phenol, Phenylbenzoësäure, Diphenyloxyd und zwei noch nicht näher untersuchten Körpern ist.

Die Trennung des Ketons von diesen Gemengtheilen gelingt unschwer dadurch, dass man das Rohprodukt zuerst einige Male mit verdünnter Natronlauge schüttelt, wo-

---

[1]) Das Gasleitungsrohr wird im Tubulus der Retorte am besten mittelst Asbestschnure eingesetzt, weil Korke zu leicht verkohlen.

[2]) Ein Blumentopf, dem seitlich ein Ausschnitt für den Retortenhals mit einer Zange ausgebrochen ist, genügt vollkommen.

durch Phenol und Phenylbenzoësäure gelöst werden. Die nun angenehm nach Diphenyloxyd riechende weiche Masse wird sodann in einer geräumigen Retorte, deren Hals in der Mitte abwärts gebogen ist, mit sehr verdünnter Natronlauge übergossen und mit Wasserdampf behandelt. Dadurch wird Diphenyloxyd übergerissen, und die Natronlauge nimmt noch anhaftende kleine Mengen von Phenylbenzoësäure auf. Aus dem fester und körnig gewordenen rothgelben Rückstand wird das Keton durch oft wiederholtes Auskochen mit viel 50proc. Alkohol von einem rothen Körper getrennt, welcher auch in dem siedenden Lösungsmittel unlöslich ist, während das Keton sich darin löst, sich aber bei geringem Erkalten[1]) schnell in feinen Nadeln ausscheidet. Gleichzeitig bleibt eine in verdünntem Alkohol noch viel weniger lösliche Substanz in ihrer Hauptmenge mit zurück, aber Spuren davon haften dem schön weissen Keton doch noch an und erniedrigen leicht dessen Schmelzpunkt um 2—3 Grad. Beginnen die letzten Krystallisationen schon viel niedriger zu schmelzen, so thut man gut, diese Theile mit dem Rückstand aufzuheben zu gesonderter Reinigung, welche im Anhang mit beschrieben werden soll.

Die höher schmelzenden Mengen werden mehrmals in verdünntem, schliesslich in viel siedendem 99proc. Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten das Keton rein auskrystallisirt.

Andere Bildungsweisen des Carbonyldiphenyloxyds.

In den bereits geschilderten Bildungsweisen des Ketons und in den hier folgenden wirkt offenbar Phenol in nascirendem Zustande.

Das Carbonyldiphenyloxyd entsteht 1) durch Destillation von phosphorsaurem Phenyläther mit neutralem meta- und auch mit paraoxybenzoësaurem Natron, gerade wie mit den

[1]) Um das zu zeitige Auskrystallisiren der heiss gesättigten Lösung im Filter und das Verstopfen des Trichterhalses zu vermeiden, wurde vortheilhaft eine kleine Dampfheizung des Trichters benutzt, verbunden mit Saugvorrichtung, welch' letztere gestattet, direct in ein weites Krystallisationsgefäss zu filtriren (s. die folgende Mittheilung über Saugtrichter etc., Fig. 1 u. 2).

Salzen der Salicylsäure (während Phosphoroxychlorid sich zu den isomeren oxybenzoësauren Salzen ganz anders verhält, als zu denen der Salicylsäure);

2) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäureäther-Kalium, welch' letzteres sich demnach gerade wie das basische Salz verhält;

3) durch Destillation von neutralem und basisch-salicylsaurem Natron mit Phosphorsäureanhydrid;

4) auch durch trockne Destillation von reiner Salicylsäure jedenfalls durch das bei der Zersetzung nascirende Phenol, aber nur in kleinen Quantitäten;

5) durch Zersetzung von chlorsalylsaurem Natron ($C_6H_4ClCOONa$) bei hoher Temperatur, neben Phenol, Chlornatrium, Kohlensäure und anderen Produkten.

6) Die Reaction des Chlorsalylsäurechlorids auf basisch-salicylsaures Natron liess eine günstigere Ausbeute erwarten, wenn die Einwirkung gemäss folgender Gleichung verlief:

$$C_6H_4Cl.COCl + C_6H_4ONa.COONa = 2NaCl + CO_2 + CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O.$$

Man erhält zwar mehr als bei den anderen hier angeführten Bildungsweisen, aber doch nur 7,5 % statt 58 % (berechnete Ausbeute).

7) Besonders merkwürdig ist die Bildung des Ketons aus orthophenylbenzoësaurem Natron und Phosphoroxychlorid; anfangs entweicht viel Salzsäure, dann destillirt unter Kohlensäureentwickelung und Zersetzung des Rückstandes das Keton über.[1])

---

[1]) a. Das Natronsalz der Paraphenylbenzoësäure giebt mit Phosphoroxychlorid wieder unveränderte Säure.

b. Zwei Versuche, das Keton synthetisch darzustellen, seien noch nebenbei erwähnt.

1) In ein Gemisch stark erhitzten Diphenyloxyds mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde reines trocknes Chlorkohlenoxyd eingeleitet; das Produkt enthielt namentlich unangegriffenes Diphenyloxyd und ganz wenig weisse Nadeln des Carbonyldiphenyloxyds. Der Controlversuch mit auf andere Weise nach Merz u. Weith (s. d.) dargestelltem Diphenyloxyd lieferte auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit flüssigem Chlorkohlenoxyd kein Keton.

2) Phenol ebenso behandelt, erleidet Substitution des Hydroxyl-

Chemisches Verhalten des Carbonyldiphenyl-oxyds.

Für die Annahme, dass diese Substanz Carbonyldiphenyl-oxyd von der Zusammensetzung: $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$ ist, spricht besonders das Verhalten zu Jodwasserstoffsäure und zu Zinkstaub, so wie gegen Kalihydrat.

1) Durch die beiden Reductionsmittel wird leicht der Sauerstoff des Carbonyls durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt. Die entstandene Verbindung $(C_{12}H_8O)CH_2$ wird durch wiederholtes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Destilliren über glühenden Zinkstaub nicht mehr verändert, das zweite Atom Sauerstoff muss deshalb fester gebunden sein, ähnlich wie im Diphenylenoxyd, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$.

Man kann demnach den Körper $C_{13}H_{10}O$ auffassen als Methylendiphenyloxyd, $CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$.

2) Kalihydrat zerlegt das Keton vollständig in Salicylsäure und Phenol nach der Gleichung:

$$(C_{12}H_8O)CO + 2KOH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. + C_6H_5OK.$$

Bleibt die Einwirkung des Kalihydrats unvollkommen, so wird nur 1 Mol. desselben aufgenommen; nach der Gleichung: $C_{13}H_8O_2 + KOH = C_{13}H_9KO_3$ bildet sich ein Körper, welcher durch Behandeln mit Salzsäure die Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ liefert; in demselben sind zwei Hydroxyle von verschiedenen Functionen enthalten (s. u.). Hiernach kann man diese Substanz am einfachsten als Carbonyldioxydiphenyl, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right.$, d. i. als ein Dioxydiphenylketon, betrachten.

---

wasserstoffs, aber nicht des Phenylwasserstoffs. Man erhält, wie früher Kempf (dies. Journ. [2] 2, 793), eine reichliche Menge „kohlensauren Phenyläthers“, welcher, wie ich beobachtete, bei 88° schmilzt und bei circa 295° (uncorrigirt) siedet.

Reduction des Carbonyldiphenyloxyds mit Jodwasserstoffsäure zu Methylendiphenyloxyd,

$$CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O.$$

Das Methylendiphenyloxyd bildet weisse, glänzende, dünne Blättchen von angenehmem Geruch. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether sublimirt und schmilzt bei 98,5°.

Zur Darstellung desselben erhitzt man zweckmässig 2—3 Grm. Carbonyldiphenyloxyd mit circa 8 Ccm. rauchender Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gew. (es genügt auch schwächere Säure) und 0,8 Grm. rothem Phosphor im Einschmelzrohr 1 Stde. lang auf 160°.[1]) Der gesammte Röhreninhalt mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, wird, nachdem alles Phosphoniumjodid zersetzt und der Phosphorwasserstoff vertrieben ist, mit Wasserdampf destillirt, wodurch man das in Wasser und Alkali unlösliche Produkt weiss erhält. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether ist es rein. Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers stimmen vollständig überein mit den von Merz u. Weith, Wichelhaus u. Salzmann, Gräbe u. Ebrard angegebenen.

Analyse:

0,275 Grm. gaben 0,8645 Grm CO_2 und 0,142 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	85,7 %	85,66
H_{10}	10	5,5 „	5,7
O	16	8,8 „	—

Für die obige Auffassung der Constitution dieser Verbindung als Methylendiphenyloxyd spricht auch die sehr leichte Oxydation beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu Carbonyldiphenyloxyd, welches schnell regenerirt wird durch Wiederaustauschen der beiden aufgenommenen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff. Durch Destilliren des Ketons über eine Schicht glühenden Zinkstaubs (in einem

---

[1]) Das Oeffnen der Röhren geschieht hier gefahrlos durch Anfeilen und Abschlagen der Capillaren. — Die mehrmals wiederholte Prüfung des Gases ergab wesentlich ein Gemisch von H, CO_2 und PH_3.

Verbrennungsrohr) findet, wie schon erwähnt, auch Reduction zu Methylendiphenyloxyd statt.

Bemerkenswerth ist das

Verhalten des Methylendiphenyloxyds zu Phosphorchlorid[1]), das Entstehen einer Aetherphosphorsäure: $(C_{13}H_9O)PO_3$.

Diese Säure[2]) bildet feine, glänzende, concentrisch geordnete Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und in Wasser; sie reagirt stark sauer, schmilzt unter Zersetzung bei 255°—260°.

Zur Darstellung derselben löst man zweckmässig Methylendiphenyloxyd in Phosphoroxychlorid und fügt dazu erst Phosphorchlorid; bei der sofort eintretenden Reaction, die durch gelindes Heizen einige Zeit unterhalten wird, entweicht viel Salzsäure (und auch etwas Kohlensäure). Es scheidet sich alsbald aus der Lösung eine bräunliche Masse ab, und beim Erkalten gesteht das Ganze zu einem Brei, welcher durch kräftiges Absaugen von dem roth gefärbten Phosphoroxychlorid getrennt, sodann mit Eiswasser vorsichtig zersetzt wird. Nach wiederholtem Lösen in kalter Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure und schliesslichem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Aetherphosphorsäure chlorfrei.

Analysen:

I. 0,145 Grm. gaben 0,3175 Grm. CO_2 und 0,058 Grm. H_2O.
II. 0,2195 „ „ 0,478 „ „ „ 0,087 „ „
III.[3]) 0,3589 „ „ 0,156 „ $P_2O_7Mg_2$ (= 0,043 Grm. P), entsprechend 12,12 % P.

---

[1]) Wichelhaus u. Salzmann (a. a. O.) erhielten durch Einwirkung nascirenden Phosphorchlorids auf Methylendiphenyloxyd wahrscheinlich ein Tetrachlorid, es wurde Phosphoroxychlorid bei der Reaction frei:

$$C_{13}H_{10}O + 6Cl = C_{13}H_8Cl_4 + O + 2HCl,$$
$$C_{13}H_8Cl_4 + 2H_2O = C_{13}H_8O_2 + 4HCl.$$

Dass aus dem Produkte der Einwirkung durch Zersetzen mit heissem Wasser das Keton $(C_{12}H_8O)CO$ resultirte, wurde durch eine Analyse bestätigt.

[2]) Diese bildete sich auch theilweise bei der Reduction von Carbonyldioxydiphenyl mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor (s. weiter unten).

[3]) Diese Phosphorbestimmung wurde durch Schmelzen mit einem Gemisch von kohlensaurem und salpetersaurem Kali etc. ausgeführt.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	59,54 %	59,57	59,39	—
H_{11}	11	4,19 „	4,4	4,4	—
P	31	11,84 „	—	—	12,12
O_4	64	24,42 „	—	—	—

Diese Daten führen zu der Formel $C_{13}H_{11}PO_4$, und die Reaction verläuft hiernach vielleicht nach folgenden Gleichungen:

$$C_{13}H_{10}O + PCl_5 = (C_{13}H_9O)PCl_4 + HCl,$$

$$(C_{13}H_9O)PCl_4 + 3H_2O = C_{13}H_9O.PO\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} + 4HCl.$$

Die beiden folgenden Salze zeigen, dass die Säure offenbar zweibasisch ist.

Ammoniaksalz, $C_{13}H_9O.PO(ONH_4)_2$.

Löst man die Verbindung $C_{13}H_{11}PO_4$ in starkem wässerigen Ammoniak, so werden 2 Mol. davon gebunden, und beim Verdunsten krystallisirt in weissen breiten Nadeln, concentrisch gruppirt, das Ammoniaksalz aus. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,1923 Grm. gaben 16,3 Ccm. bei 12° und 735 Mm. (= 0,0195 Grm. N), entsprechend 9,7 % N.

Berechnet für $C_{13}H_9OPO(ONH_4)_2$	=	9,5 % N.
Gefunden „ „	=	9,7 „ „

Das Silbersalz, $C_{13}H_9O.PO(OAg)_2$, fällt aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure durch salpetersaures Silber als voluminöser, weisser Niederschlag. Es zersetzt sich leicht; eine Silberbestimmung ergab ein um 1 % zu niedriges Resultat für das 2 At. Silber enthaltende Salz, $C_{13}H_9O.PO(OAg)_2$.

Die Phosphorsäurebestimmung des frisch bereiteten Silbersalzes durch Digeriren mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. lieferte folgende Zahlen:

I. 0,4825 Grm. gaben 0,111 Grm. $P_2O_7Mg_2$ (= 0,031 Grm. P), entsprechend 6,4 % P.

II. 0,4064 Grm. gaben 0,0958 Grm. $P_2O_7Mg_2$ (= 0,0266 Grm. P), entsprechend 6,5 % P.

Berechnet für $C_{13}H_9OPO(OAg)_2$ = 6,5 % P.

Gefunden: { I. = 6,4 „ „ ; II. = 6,5 „ „ }

Verdünnte Salpetersäure spaltet die Aetherphosphorsäure, $C_{13}H_9O.PO{OH \atop OH}$ sehr leicht in Phosphorsäure und Carbonyldiphenyloxyd:

$$C_{13}H_{11}PO_4 + 2O = (C_{12}H_8O)CO + PO(OH)_3.$$

Rothe rauchende Salpetersäure aber scheint schwerer einzuwirken; denn mit dieser eingeschmolzen und auf 150° erhitzt, war nur sehr wenig Phosphorsäure frei geworden.

Rauchende Salzsäure wirkt trotz mehrstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr gar nicht auf die Verbindung ein.

Substitutionsprodukte des Methylendiphenyloxyds.

a. Ueberschüssiges Brom[1]) wurde zu einer Schwefelkohlenstofflösung dieser Substanz getropft, und die Reaction durch Erhitzen am Rückflusskühler unterstützt, bis nach zwei Stunden die Bromwasserstoffentwickelung aufhörte. Ein in Schwefelkohlenstoff schwer lösliches gelbes Produkt hatte sich ausgeschieden. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich und wird, aus diesem umkrystallisirt, in gelblichen Prismen von 135°—139° Schmelzpunkt erhalten. Der in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Theil aber ist in Alkohol sehr schwer löslich; man gewinnt ihn in gelblichen Nadeln von 178° bis 180° Schmelzpunkt.

b. Rothe rauchende Salpetersäure[2]) liefert unter gleichzeitiger Oxydation des Methylens der Verbindung $(C_{12}H_8O)CH_2$ zu Carbonyl das Dinitroderivat des Carbonyldiphenyloxyds: $(C_{12}H_6(NO_2)_2O)CO$, welches in den nämlichen weissen, durchsichtigen Blättchen, wie das direct aus dem Keton dargestellte (s. w. u.) von 260° Schmelzpunkt erhalten wird.

---

[1]) Wichelhaus u. Salzmann, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1402

[2]) Das. S. 1400.

Verhalten des Carbonyldiphenyloxyds gegen schmelzendes Kalihydrat.

a. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird die Substanz, wie oben erwähnt, vollständig in Salicylsäure und Phenol zerlegt. Die Operation nimmt man vortheilhaft in einem gewöhnlichen dickwandigen Kölbchen von ca. 100 Ccm. Inhalt vor, da man beim Schmelzen im Silbertiegel zu viel Verlust durch Sublimation hat. Es wurden zu 30 Grm. geschmolzenem Kalihydrat schnell 10 Grm. $C_{12}H_8O.CO$ gegeben und sofort ein langes Glasrohr, dessen oberes Ende mit Glaswolle lose verschlossen war, auf das Kölbchen mittelst eines Korkes fest eingesetzt zur Aufnahme des Sublimates, und sodann unter fortwährendem Schwenken über freiem Feuer höher erhitzt. Die geschmolzene Substanz schwimmt zunächst als rothe Flüssigkeit obenauf und wird schnell unter Aufblähen bei ungefähr 200° in einen bräunlichen Brei verwandelt; erhitzt man nun noch höher, so nimmt das Kalihydrat ziemlich rasch die Substanz ganz auf und die Schmelze wird gleichmässig grau; man erhitzt dann noch kurze Zeit und giesst die Schmelze nach einigem Abkühlen in Wasser, worin sich Alles auflöst. Die Lösung mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, riecht stark nach Phenol und wird zur Trennung von Salicylsäure mit Sodalösung wieder schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, nach abermaligem Ansäuern wieder mit Aether behandelt, und dadurch Salicylsäure entfernt. Der ersten Menge Aether wird das Phenol mit Natronlauge entzogen und das Phenolnatron mit Salzsäure zersetzt; das freie Phenol nun mit Wasserdampf gereinigt, kann leicht als Tribromphenol mit den charakteristischen Eigenschaften (Schmelzp. 93°) erhalten werden.

Die zweite Menge Aether abdestillirt und der Rückstand mehrmals umkrystallisirt, ergiebt die für Salicylsäure charakteristischen langen, concentrisch geordneten Spiesse mit der bekannten Eisenreaction und dem Schmelzpunkt: 155° (richtig 156°). Durch eine Analyse wurde das Resultat bestätigt.

b. Bildung des Carbonyldioxydiphenyls (Dioxydiphenylketons), $CO\begin{cases}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{cases}$.

Unterbricht man das Schmelzen in dem ersten Stadium, wo die Substanz einen bräunlichen Brei bildet, und giesst einige Minuten nach Beginn dieser Reaction die Masse in Wasser, so löst sie sich auf und es scheidet sich aus der dunkel gewordenen Flüssigkeit, wenn nicht zu viel Wasser angewendet wurde, nach einigem Erkalten ein Kaliumsalz in schönen rhombischen Blättchen von hellgelber Farbe aus. Man thut gut, die alkalische Lösung nicht stehen zu lassen, sondern bald mit Salzsäure zu zersetzen, weil sonst, namentlich in der Wärme, Rückbildung des Ketons erfolgt.

Mit Salzsäure scheidet sich eine in Wasser fast unlösliche gelbe Substanz ab, welche, zerrieben und in Papier trocken abgepresst, zweckmässig von Ligroin aufgenommen wird, worin ein wenig braunrother Farbstoff und Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Aus dieser lichtgelben Lösung scheidet sich die Substanz in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen von monokliner oder rhombischer Gestalt, Prismen mit geraden und schiefen Endflächen und sechsseitige Blättchen, von denen manche einen hexagonalen Habitus zeigen. Sämmtliche Krystalle, hellgelb, sind wasserklar und haben alle den nämlichen Schmelzpunkt, 59^0—60^0. In Aether, Alkohol und Chloroform ausserordentlich löslich, bleibt die Substanz beim Verdunsten meist als gelbe Flüssigkeit zurück, die auch beim starken Abkühlen nicht krystallisirt, sondern erst fest wird beim Berühren mit einem Krystall. Mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig und zersetzt sich zum grössten Theile dabei. Eisenchlorid giebt mit der in verdünntem Alkohol gelösten Substanz eine braunrothe Färbung. Die fein zerriebene, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2735 Grm. gaben 0,731 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O.
2) 0,2305 „ „ 0,6135 „ „ „ 0,0995 „ „

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
C_{13}	156	72,89	72,88	72,58
H_{10}	10	4,6	4,7	4,7
O_3	48	22,4	—	—

Durch Behandeln des Carbonyldioxydiphenyls, $CO\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$, mit starken Basen wird 1 Atom Metall aufgenommen, von Alkohol- und Säureradicalen aber bei höherer Temperatur zwei Atome, folglich fungiren die beiden aufgenommenen Wasserstoffatome als verschiedenartige Hydroxylwasserstoffe. Eine Carbonsäure aber, wie Merz u. Weith (s. o.) annehmen, ist der Körper nicht, denn die in absolutem Alkohol gelöste Substanz, $C_{13}H_{10}O_3$, wurde bei längerem Behandeln mit Salzsäure nicht ätherificirt.

In kohlensauren Alkalien ist die Substanz zwar löslich, wird aber nicht chemisch gebunden und deshalb von Aether und Ligroin daraus leicht wieder aufgenommen.

Alkalisalze des Carbonyldioxydiphenyls.

a. Das Kalisalz, $C_{13}H_9O_3K$, erhält man durch Lösen der Substanz in alkoholischem Kali nach mehrstündigem Stehen in schön ausgebildeten, hellgelben, rhombischen Krystallen, die Glanz und Durchsichtigkeit an der Luft schnell verlieren, da schon die Kohlensäure der Luft Zersetzung bewirkt.

Zwei Kalibestimmungen gaben deshalb auch zu niedrige Resultate, die erste einen Mindergehalt von 1,07 % von der auf 1 Atom berechneten Menge Kali, die zweite Analyse differirte noch etwas mehr.

b. Das Barytsalz, $(C_{13}H_9O_3)_2Ba$, scheidet sich durch Zufügen von Barythydrat zu einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung der Substanz in körnig krystallinischem Zustande mit gelber Farbe aus.

c. Das Ammoniaksalz, $C_{13}H_9O_3.NH_4$, wird durch Lösen in alkoholischem Ammoniak als gelbe, glänzende, dünne Blättchen erhalten. — Eine grössere Beständigkeit als diese leicht zersetzbaren Salze zeigen die prächtig krystallisirenden Aether des Carbonyldioxydiphenyls:

d. Der Methyläther, $C_{13}H_8O_3.(CH_3)_2$, bildet sich leicht, wenn man das Carbonyldioxydiphenyl mit überschüssigem methylalkoholischem Kali und Jodmethyl einschmilzt und eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Petroleumäther nimmt nach dem Verdunsten des Methylalkohols das schwach angesäuerte Produkt auf; es war ein Gemisch von zwei verschieden schmelzenden Körpern in Lösung, woraus zuerst glashelle, glänzende Prismen von 96°—98° Schmelzpunkt krystallisirten, zuletzt kleine breite, concentrisch geordnete, niedrig schmelzende Blättchen. Die scharfe Trennung beider erfolgt durch Behandeln mit Natronlauge auf dem Wasserbade, wodurch der niedrig schmelzende Theil mit schwach gelber Farbe sich löst, während der hoch schmelzende, der Dimethyläther, unverändert bleibt oder höchstens schmilzt.[1])

Diese Dimethylverbindung wird durch Lösen in Methylalkohol in quadratischen wasserklaren Krystallen von schönem Glanz erhalten. Ligroin löst sie schwer und liefert nur kleine Krystalle. Der Schmelzpunkt ist constant 98°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,261 Grm. lieferten 0,71 Grm. CO_2 und 0,142 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	74,38 %	74,18
H_{14}	14	5,74 „	6,04
O_3	48	19,84 „	—

e. Der in Natronlauge lösliche und dadurch von der Dimethylverbindung getrennte Theil, mittelst Salzsäure vorsichtig ausgefällt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin glänzende, schwach gelbliche Tafeln von 69° Schmelzp. Es ist jedenfalls die Monomethylverbindung: $C_{13}H_9O_3.CH_3$.

f. Die Acetylverbindung, $C_{13}H_8O_3.(CH_3CO)_2$, stellt man dar durch Erhitzen des Carbonyldioxydiphenyls mit Acetylchlorid auf 150°—160°. Der dunkle flüssige Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade durch Verdunsten von über-

[1]) Dass die Dimethylverbindung durch Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt wird, spricht ebenfalls dafür, dass die Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ keine Carbonsäure ist.

schüssigem Acetylchlorid befreit; da die dicke zähe Masse nicht krystallisirt, fügt man etwas heissen Alkohol zu, wodurch sofort Lösung erfolgt. Das Acetylderivat scheidet sich dann beim Erkalten in glasglänzenden, wasserhellen Prismen aus; durch nochmaliges Lösen in heissem Alkohol und ganz langsames Erkalten erhält man sechsseitige, gelblich weisse Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 83°.

Analyse:

0,1165 Grm. gaben 0,292 Grm. CO_2 und 0,053 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	207	68,45 %	68,35
H_{14}	14	4,69 „	5,0
O_5	80	26,84 „	—

Diese Diacetylverbindung zersetzt sich leicht durch Erwärmen mit Natronlauge.

g. Die Benzoylverbindung, $C_{13}H_8O_3.(C_7H_5O)_2$, entsteht durch Erhitzen des Carbonyldioxydiphenyls mit Benzoylchlorid. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 104°. In Natronlauge ist sie ebenfalls beim Erwärmen unter Zersetzung löslich.

0,261 Grm. gaben 0,105 Grm. H_2O und 0,736 Grm. CO_2.

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{27}	324	76,77 %	76,89
H_{18}	18	4,26 „	4,46
O_5	80	18,95 „	—

Der Körper ist demnach eine Dibenzoylverbindung, $C_{13}H_8O_3.(C_7H_5O)_2$. Aus der Zusammensetzung dieser Aether im Vergleich mit den Metallverbindungen des Carbonyldioxydiphenyls geht hervor, dass zwei Hydroxyle darin enthalten sind, die beide leicht ihre Wasserstoffatome durch Alkyle oder Säureradicale vertreten lassen; dagegen lässt sich nur eins dieser Wasserstoffatome durch Metalle substituiren. Demnach haben die beiden Hydroxyle nicht gleichen Werth, sie verhalten sich ähnlich wie die des Glycols.

Oxydation des Carbonyldioxydiphenyls.

Die beiden Hydroxyle desselben sind nur lose gebunden, denn es findet schon beim Versuch, eine alkalische Lösung auf dem Wasserbade zu concentriren, Zersetzung statt, unter Wiederausgabe des einen Moleküls Wasser und Rückbildung des Carbonyldiphenyloxyds. Auch durch gelindes Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure erhält man sehr leicht das Keton zurück.

Chemisches Verhalten des Carbonyldioxydiphenyls.

a. Während durch Oxydation sehr leicht Abspaltung von Wasser erfolgt, findet hingegen beim Erhitzen der Substanz mit rauchender Salzsäure auf 200° Aufnahme von einem zweiten Molekül Wasser statt, in Folge dessen völlige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure eintritt; von Salicylsäure kann man jedoch nur eine kleine Menge nachweisen. (Beim Destilliren mit Wasserdampf beobachtet man die nämliche Zersetzung.) Das Carbonyldiphenyloxyd wird unter gleichen Verhältnissen nicht verändert.

b. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150°—160° erhitzt (3 Grm. Substanz + 8 Ccm. Jodwasserstoffsäure von 1,75 spec. Gew. + 1,5 Grm. Phosphor) entsteht auch etwas Phenol und Kohlensäure; die letztere wurde durch Kalkwasser nachgewiesen, als Hauptprodukt aber tritt das durch Reduction entstehende Methylendiphenyloxyd, $CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$, von 98,5° Schmelzpunkt auf und die in gleicher Menge durch die nämliche Reaction mitgebildete Aetherphosphorsäure desselben, $C_{13}H_9O.PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Beide Körper wurden an ihren physikalischen Eigenschaften sowohl, als durch die charakteristische leichte Ueberführung in das Keton durch gelinde Oxydation erkannt.

Analyse der Aetherphosphorsäure:

0,1845 Grm. gaben 0,2925 Grm. CO_2 und 0,054 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sieh nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	59,5 %	59,3
H_{11}	11	4,2 „	4,4
P	31	—	—
O_4	64	—	—

c. Natriumamalgam wirkt auf das in wässrigem Alkali gelöste Carbonyldioxydiphenyl in der Wärme kräftig ein; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einen in weissen Blättchen krystallisirenden Körper von 174° Schmelzpunkt oder eine rothe zähe Masse. Beide schwer rein zu erhaltende Substanzen wurden nicht näher untersucht.

3. Reduction des Carbonyldiphenyloxyds durch Natriumamalgam.

Zur Behandlung mit Natriumamalgam (circa 3% Na enthaltend) wird das Carbonyldiphenyloxyd in 45proc. Alkohol auf dem siedenden Wasserbad gelöst und dazu nach und nach in kleinen Quantitäten frisch bereitetes Amalgam so lange zugegeben, bis Wasserstoff lebhaft entweicht. In 6—8 Stunden waren 5 Grm. des Carbonyldiphenyloxyds völlig verändert, aus der alkalischen Lösung schied sich nach Verdunsten des Alkohols ein specifisch leichteres Liquidum, das bald in langen, schönen, nach Diphenylenoxyd riechenden Nadeln erstarrte. Die alkalische Mutterlauge entwickelte mit Salzsäure viel Kohlensäure und roch nach Phenol, was ebenso wie das Auftreten von Diphenylenoxyd auf theilweise Zersetzung hinweist.

Das mit Wasser gewaschene, mit Fliesspapier abgepresste Hauptprodukt wurde mittelst Aether vom Diphenylenoxyd (bei 80° schmelzend) getrennt und dann aus Chloroform, in welchem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt, in rein weissen glänzenden Prismen von 200° Schmelzpunkt gewonnen. In Alkohol und Benzol ist diese Substanz wenig, in Aether sehr schwer löslich. Aus Alkohol scheidet sie sich gewöhnlich als Liquidum aus, das oft erst nach mehrstündigem Stehen krystallisirt. Es scheint, als ob durch längeres Kochen die leichte Krystallisirbarkeit vermieden würde, denn auch durch das zum Lösen nothwendige lange Behandeln

mit chloroformhaltigem Aether erhält man die Substanz flüssig, hingegen durch schnelles Auflösen in heissem Chloroform sehr leicht in schönen Prismen.

Analyse:

0,2 Grm. gaben 0,6045 Grm. CO_2 und 0,09 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{26}	312	82,53	82,42
H_{18}	18	4,76	4,99
O_3	48	12,7	—

Die Verbindung ist demnach hervorgegangen aus zwei Mol. des Ketons unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff und Eliminiren von 1 At. Sauerstoff. Vielleicht erfolgte die Bildung ähnlich der des Pinakons und Pinakolins:

$$\begin{matrix}(C_{12}H_8O)\,CO \\ (C_{12}H_8O)\,CO\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}(C_{12}H_8O)\,COH \\ (C_{12}H_8O)\,COH\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}(C_{12}H_8O)\,COH \\ (C_{12}H_8O)\,COH\end{matrix} - H_2O + 2H = \left\{\begin{matrix}(C_{12}H_8O)''\,CO \\ (C_{12}H_8O)''\,CH_2\end{matrix}\right\}.$$

Das Verhalten dieses Products gegen Chromsäure, wodurch unter Oxydation Regeneration des Ketons erfolgte, sowie dasjenige gegen Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 170° wurde geprüft. Dies letztere Reagens spaltet den Körper in Keton und Methylendiphenyloxyd von 98,5° Schmelzpunkt:

$$C_{26}H_{18}O_3 = C_{12}H_8OCO + (C_{12}H_8O)\,CH_2.$$

Hiernach lässt sich die Constitution desselben am einfachsten durch folgende Formel ausdrücken:

$$\left\{\begin{matrix}(C_{12}H_8O)''\,CO \\ (C_{12}H_8O)''\,CH_2\end{matrix}\right\}.$$

4. Oxydation des Carbonyldiphenyloxyds.

Chromsäure in Eisessig gelöst, zu einer eben solchen Lösung des Ketons gefügt, bewirkte stürmische Kohlensäureentwickelung, die durch Kalkwasser nachgewiesen wurde; sie setzte sich beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade noch lange, aber gemässigt fort.

Die grüne Lösung in Wasser gegossen schied nur ganz wenig unveränderte Substanz aus, Aether nahm aus dem Filtrat nichts auf. Demnach ist das Keton durch Chromsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Auch durch übermangansaures Kali findet, nur etwas schwieriger, Oxydation zu Kohlensäure und Wasser statt.[1])

Substitutionsprodukte des Carbonyldiphenyloxyds.

a. Bromderivate lassen sich sehr leicht darstellen, schon beim Zusammenreiben von Brom mit Carbonyldiphenyloxyd unter Wasser findet Substitution statt. Das Produkt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse glänzende Nadeln von 210° Schmelzpunkt; nach der Analyse ist dasselbe eine Dibromverbindung. Ein bei 130° schmelzendes, in Alkohol leichter lösliches Bromderivat entsteht gleichzeitig in kleiner Menge.

b. Nitroderivate, α- und β-, $CO\begin{cases}C_6H_3NO_2\\C_6H_3NO_2\end{cases}O$. Löst man das Carbonyldiphenyloxyd in überschüssiger rother, rauchender Salpetersäure und erhitzt am aufsteigenden Kühler, so ist in ungefähr einer Stunde völlige Nitrirung eingetreten. In viel Wasser gegossen, scheidet sich das Produkt als voluminöse weisse Masse aus, welche gut mit Wasser gewaschen wurde. Es scheint ein Gemenge zweier isomerer Dinitrokörper zu sein, von denen einer in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich ist. Dieser, bezeichnet als:

α-Carbonyldinitrodiphenyloxyd, $CO\begin{cases}C_6H_3NO_2\\C_6H_3NO_2\end{cases}O$,

krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels in hübschen glänzenden, spröden, feinen, langen Nadeln von gelblicher Farbe. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 145° und 150°.

Analysen:

I. 0,1113 Grm. gaben 0,218 Grm. CO_2 und 0,031 Grm. H_2O.
II. 0,2949 „ „ 0,5766 „ „ „ 0,07 „ „
III. 0,22 „ „ 18 Ccm. N bei 15° u. 762 Mm. (=0,0211 Grm. N).

[1]) Noch gelbliches unreines Keton kann man durch vorsichtiges Behandeln mit diesen Oxydationsmitteln rein erhalten.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	54,54 %	53,4	53,35	—
H_6	6	2,1 „	3,0	2,6	—
N_2	28	9,79 „	—	—	9,6
O_6	96	33,5 „	—	—	—

Es stellte sich nachträglich heraus, dass wahrscheinlich die kleine Beimengung eines Körpers „C_6H_5O“ (s. Anhang), von dem das angewandte Keton noch nicht ganz getrennt war, die grossen Differenzen herbeiführte.

β. Carbonyldinitrodiphenyloxyd.

Das andere, sehr schwer lösliche Nitroprodukt krystallisirt aus viel Benzol in weissen, durchsichtigen, glänzenden, grossen Blättchen von rhombischem Habitus. Diese sind ebenfalls in Alkohol sehr schwer, in Chloroform aber leicht löslich. Aus dem letzteren mehrmals umkrystallisirt, hatten die Blättchen den constanten Schmelzpunkt: 260°.

I. 0,2995 Grm. gaben 0,5993 Grm. CO_2 und 0,065 Grm. H_2O.
II. 0,277 Grm. gaben 22,1 Ccm. N bei 5° u. 763,9 Mm. (= 0,02718 Grm. N).

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{13}	156	54,54 %	54,56	—
H_6	6	2,1 „	2,4	—
N_2	28	9,79 „	—	9,8
O_6	96	33,5 „	—	—

c. Sulfonsäure des Carbonyldiphenyloxyds.

Mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wird das Keton nicht verändert. Wohl aber bei etwas höherer Temperatur auf einem Sandbade, unter Entwicklung von schwefliger Säure; die Lösung färbt sich dunkelroth und nach einiger Zeit scheidet Wasser keine Substanz mehr aus. Durch Neutralisiren der in Wasser gegossenen Lösung mit kohlensaurem Baryt erhält man beim Verdampfen des Filtrates das Barytsalz als weissen pulverigen Rückstand. Da

es nur schwer zu krystallisiren scheint und eine Verbrennung kein gutes Resultat lieferte (der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt war für eine Disulfonsäure noch zu hoch), so unterliess ich vorläufig die weitere Untersuchung.

II. Oxydiphenylenketon, $CO\left\{\begin{matrix} C_6\overset{H_3}{OH} \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}$.

(Schmelzpunkt 91°.)

Diese dem Carbonyldiphenyloxyd isomere Verbindung entsteht aus dem neutralen Natronsalz der Salicylsäure, welches zu den ersten Versuchen mit Phosphoroxychlorid benutzt wurde (aus den Angaben von Kolbe u. Lautemann geht nicht hervor, welches von beiden Salzen angewendet worden war). Ihre Eigenschaft, in wässrigen Alkalien und Alkohol ziemlich leicht löslich zu sein, stimmten nicht mit den ersten genauen Angaben überein, denen zufolge der Körper in jedem von beiden unlöslich sein sollte, und es stellte sich heraus, dass es eine der aus dem basisch-salicylsauren Natron erhaltene isomere Verbindung ist.

Das Oxydiphenylenketon krystallisirt in farblosen, büschelförmig geordneten Nadeln, welche constant bei 91° schmelzen. In Alkohol und namentlich in Aether leicht löslich, wird es



auch von kohlensauren Alkalien, aber ohne Kohlensäureentwicklung, aufgenommen und ziemlich leicht von Natronlauge und Ammoniak nach längerem Erwärmen. Das Rohprodukt hingegen zersetzt sich mit wässrigen Alkalien in Salicylsäure und wahrscheinlich Phenol. Die reine Substanz wird merkwürdigerweise selbst von geschmolzenem Kalihydrat nicht verändert; Natronhydrat wurde noch nicht zum Schmelzen versucht. Die Darstellung geschieht folgendermaassen: Zu 30—40 Grm. trocknem salicylsaurem Natron, welches sich in einer tubulirten Retorte[1]) von 100 Ccm. Inhalt

[1]) Zur Beobachtung der Reaction diente bequem ein Obertheil aus Glas. Zum Erhitzen über freiem Feuer benutzte ich auch eine aus Kupfer getriebene Retorte gleicher Gestalt, deren Naht am Halse auf der oberen Seite vernietet und hart gelöthet ist.

am aufsteigenden Kühler befindet, wird Phosphoroxychlorid im Ueberschuss gebracht. (Da Glasretorten fast gar nicht von dem harten Destillationsrückstand befreit werden konnten, so verwandte ich eine innen glacirte Porcellanretorte (siehe vorstehende Fig.) mit abnehmbarem Bauch, welch' letzterer sich mittelst Gyps an den tubulirten Obertheil dicht ansetzen lässt). Die sich bald mässigende Einwirkung, wobei auch Kohlensäure frei wird, unterstützt man nun durch gelindes Erhitzen auf dem Sandbade, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Zuvor empfiehlt es sich, das schnell zusammenbackende Produkt mit einem Stäbchen vorsichtig durchzuarbeiten, damit kein salicylsaures Natron der Reaction entzogen wird.

Das im Ueberschuss angewandte Phosphoroxychlorid destillirt dann bis 210° wieder ab, und die Temperatur steigt nun schnell auf 250°—300°, wo ein dickes, dunkel gefärbtes Oel übergeht, unter theilweiser Verflüssigung des sich zersetzenden verkohlenden Rückstandes. Man führt diese Destillation, wie oben bereits angegeben, aus im lebhaften Kohlensäure- oder Luftstrom über freiem Feuer oder aus einem Metallbad.[1])

Das letztere scheint am günstigsten zu sein wegen der gleichmässigen Temperatur, die leicht auf 250°—270° gehalten werden kann. Das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat riecht stechend, aber deutlich nach Phenol und färbt sich an der Luft schnell roth, es gesteht theilweise sofort, noch während der Destillation zu einer blumenkohlartigen weissen Masse, oder, namentlich wenn die Temperatur allzu hoch gestiegen, nach Verlauf einiger Stunden oder Tage zu einer röthlichen Masse.

Durch wiederholte Destillation lässt sich das Produkt nicht, wie die isomere Verbindung, reinigen, da Zersetzung eintritt; diese findet auch statt beim Schütteln mit Natronlauge. Man saugt deshalb die Masse möglichst ab und presst sie sodann zwischen Fliesspapier zur Trockne, worauf die

[1]) Dessen Temperatur konnte mit einem Luftthermometer annähernd gemessen und bald mittelst der erfahrungsgemässen Bräunung eines eingetauchten weissen Papierstreifens controlirt werden.

Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gelingt. Die rothe Farbe verschwindet beim Lösen in Alkohol sofort, während Aether die Substanz viel leichter aufnimmt und sich dadurch roth färbt. Aus beiden Lösungen gewinnt man die Substanz leicht rein.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten reinen Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1985 Grm. gaben 0,579 Grm. CO_2 und 0,080 Grm. H_2O.
II. 0,192 „ „ 0,560 „ „ „ 0,075 „ „

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{13}	156	79,6 %	79,54	79,6
H_8	8	4,1 „	4,5	4,2
O_2	32	16,3 „	—	—

Diese Verbindung entsteht demnach aus 2 Mol. Salicylsäure unter Elimination der Elemente von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlensäure:

$$\begin{matrix} C_6H_4{}^{OH}_{COOH} \\ C_6H_4{}^{OH}_{COOH} \end{matrix} - 2H_2O - CO_2 = \left\{\begin{matrix} C_6H_3\,OH \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} CO + 2H_2O + CO_2.$$

Phosphoroxychlorid wirkt vielleicht folgendermaassen auf salicylsaures Natron ein:

$$\begin{matrix} C_6H_4{}^{OH}_{COONa} \\ C_6H_4{}^{OH}_{COONa} \end{matrix} + POCl_3 = \left\{\begin{matrix} C_6H_3\,OH \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} CO + 2HCl + NaCl + CO_2$$
$$+ PO_2 . ONa.$$

Die hier angenommene Constitutionsformel stützt sich auf das chemische Verhalten der Substanz, namentlich gegen Aetzkalk (s. w. u.).

Andere Bildungsweise des Oxydiphenylenketons.

Nur eine einzige andere Bildungsweise dieser Verbindung wurde beobachtet, als statt des neutralen Natronsalzes der Aethyl- oder Methyläther der Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid behandelt und destillirt wurde. Diese Methode eignet sich vielleicht noch besser zur Darstellung, als die

bereits geschilderte, nach welcher ich den grössten Theil der Substanz gewonnen habe. Das durch die Gegenwart von Chlornatrium und phosphorsaurem Natron feste Produkt (bei Anwendung des Natronsalzes) ist offenbar ungünstig für die Destillation, weshalb mit einem Aether der Salicylsäure ein besserer Erfolg zu erwarten stand. Es kommt dabei aber wesentlich auf die Ausführung an:

Mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrockneter Salicyläther wird mit etwas überschüssigem Phosphoroxychlorid in einer Kochflasche am aufsteigenden Kühler auf dem Sandbade wenig erhitzt[1]) (bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt), bis eben (schon bei 40°) kräftige Salzsäureentwicklung erfolgt.

Die erst helle und klare, dann durch Abscheiden von glasiger Phosphorsäure sich trübende Flüssigkeit wird bald gelb, dann roth und in ungefähr 30 Stdn. ganz dunkel, beim Erkalten wird daraus eine zähe Masse. Dieses noch warme und flüssige Produkt von der Phosphorsäure abgegossen, unterwirft man in Portionen zu 40 Grm. in kleinen tubulirten Retorten vorsichtig der Destillation, nachdem etwas geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium zugemischt ist; durch letzteres verhütet man das sonst regelmässige leidige Ueberschäumen, welches während der bei hoher Temperatur nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids stets plötzlich und stürmisch eintretenden Reaction leicht geschieht. Es entweicht beim Uebergehen des überschüssigen Phosphoroxy-

---

[1]) Steigert man die Temperatur so hoch, dass die Flüssigkeit kräftig siedet, dann verläuft die Reaction ganz anders. Das Produkt riecht stark nach Benzoylchlorid, und die Destillation, genau so ausgeführt, wie bei den weniger stark erhitzten Ingredienzien, liefert reichlich ein schön weisses, sofort krystallinisch erstarrendes Produkt, welches stark nach Benzoylchlorid riecht. Es ist vermuthlich Salicylsäurechlorid gemischt mit Chlorsalylsäure (O-Chlorbenzoësäure). Denn beim Behandeln mit Wasser, besonders mit Alkalien, findet unter starker Wärweentwicklung Zersetzung statt in Salicylsäure und eine in seideglänzenden Nadeln krystallisirende chlorhaltige Säure, welche durch ihr leicht lösliches Kalksalz von der ersteren getrennt wurde. Der Schmelzpunkt, auch des Sublimates der letzteren, ist 137° (Chlorsalylsäure schmilzt bei 138°—139°).

chlorids namentlich viel Chloräthyl und unter Zersetzung des Rückstandes Kohlensäure, dann destillirt wie oben, aber in etwas reichlicherer Menge, zuletzt im Kohlensäurestrom, das bald krystallinisch erstarrende gelbe, meist dunkel gefärbte Oel über. Die Reinigung gelingt auf die bereits oben mitgetheilte Weise.

Das Gemisch von Salicylsäure-Aethyläther und dem basischen Salz entsprechenden „Salicylätherkalium“:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}OK\\COOC_2H_5\end{matrix}\right)$$

ergab durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen, $C_{13}H_8O_2$, von 91° und 173° Schmelzpunkt. Durch Kochen der ziemlich reinen Substanzen mit Natronlauge konnten beide leicht von einander getrennt werden.

Chemisches Verhalten des Oxydiphenylenketons.

Sein Verhalten gegen Calciumoxyd, welches letztere ja gewöhnlich etwas Calciumoxydhydrat enthält und in diesem Falle Zersetzung in Diphenylenoxyd und Diphenylketon bewirkt, lässt vermuthen, dass dasselbe ein Keton ist; seine leichte Löslichkeit in Alkalien lässt auf eine Oxyverbindung schliessen. Die bis jetzt beobachtete Beständigkeit gegen geschmolzenes Kalihydrat aber und die Widerstandsfähigkeit gegen Jodwasserstoffsäure (diese kann aber wegen offenbarer Versuchsmängel nicht maassgebend in Betracht kommen) scheinen diese Ansicht nicht zu unterstützen.

1. Das Verhalten gegen Kalk

wurde so geprüft, dass in einem vorn schräg abwärts gebogenen Verbrennungsrohr, ähnlich wie bei einer Halogenbestimmung, nur mit Anwendung mässigerer Glühhitze, die Substanz über glühenden Kalk destillirt wurde. Unter lebhafter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung sammelte sich in der Vorlage etwas neutral reagirendes Wasser und ein nach Benzol riechendes Oel, das an der Luft bald zu eisblumenartigen Spiessen erstarrte.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus etwas verdünn-

tem Alkohol gewinnt man weisse glänzende Blättchen von angenehmem Geruch. Auf einem etwa 55° warmem Sandbade sublimiren aus diesem Produkt sehr leicht farblose, glänzende Nadeln von 49° Schmelzpunkt. Kühlt man die Sublimationsfläche[1]) aber ungenügend, so sublimirt ein Liquidum, das erst an der Luft in farblosen Säulen krystallisirt, welche schon bei 36° schmelzen, aber nach mehrtägigem Stehen in die bei 49° schmelzende Modification übergehen. Diese Substanz ist leicht löslich in Alkohol und scheidet sich in hübschen, wahrscheinlich rhombischen Säulen aus.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,203 Grm. lieferten 0,633 Grm. CO_2 und 0,112 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	85,7 %	85,2
H_{10}	10	5,5 „	6,1
O	16	8,8 „	—

Dies Resultat zeigt, dass die Substanz nicht ganz trocken war, aber nach den charakteristischen physikalischen Eigenschaften derselben ist an ihrer Identität mit Diphenylketon (Benzophenon): $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O$ nicht zu zweifeln.

Der Rückstand von diesem Sublimat, das eigentliche Hauptprodukt der Reaction mit Kalk, ist in Alkohol schwerer löslich als das Diphenylketon, und krystallisirt daraus in farblosen glänzenden Blättchen von angenehmem, für Diphenyloxyd charakteristischem Geruch. Der Schmelzpunkt desselben ist constant 82°. — Analyse:

1) 0,2107 Grm. gaben 0,6607 Grm. CO_2 u. 0,095 Grm. H_2O.
2) 0,2187 „ „ 0,6857 „ „ „ 0,1005 „ „

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
C_{12}	144	85,7	85,5	85,5
H_8	8	4,8	5,0	5,1
O	16	9,5	—	—

[1]) Dazu diente eine kleine Kühlvorrichtung (s. die folg. Mittheilung über Saugtrichter etc., Fig. 3).

Die Reaction mit dem Calciumoxydhydrat enthaltendem Aetzkalk ist demnach vielleicht folgendermaassen verlaufen[1]:

$$2\,(C_{12}H_8O)CO + 2\,Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C_{12}H_8O + (C_{12}H_{10})\,CO + H_2O + CO_3Ca + CaO.$$

2. Verhalten zu Zinkstaub.

Nächst dem Verhalten des Oxydiphenylenketons zu Kalk ist das zu glühendem Zinkstaub bemerkenswerth. Die Reaction ebenso ausgeführt, wie mit Kalk, ergab ein angenehm nach Diphenyl riechendes Produkt, aus welchem durch Lösen in Natronlauge ein Körper isolirt wurde, der, mit Säure wieder abgeschieden, aus Alkohol in schönen farblosen Säulen krystallisirt.

Der Schmelzpunkt dieser sehr leicht sublimirenden Substanz ist 51°. Von letzterer hatte ich zu wenig zur Verfügung, als dass ich eine Verbrennung hätte vornehmen können.

Der in Natronlauge unlösliche Theil ist in grösserer Menge entstanden und krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen, glänzenden, vierseitigen Tafeln von angenehmem Geruch. Mit auf andere Weise dargestelltem Diphenyl schmilzt es gleichzeitig bei 71°.

Die Verbrennung lieferte folgende, für Diphenyl gut stimmende Zahlen:

0,2105 Grm. gaben 0,72 Grm. CO_2 und 0,1225 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	144	93,5 %	93,3
H_{10}	10	6,4 „	6,4

Zu anderen Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Schwefelsäure, Natriumamalgam verhält sich das Oxydiphenylenketon indifferent. Auch gegen rauchende Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor zeigt sich die Verbindung beständig. Ein einziges Mal erhielt ich ein weiches weisses Produkt von angenehmem Geruch und 68° Schmelzpunkt, das vielleicht noch nicht völlig rein war.[2])

[1]) Die isomere Verbindung, das Carbonyldiphenyloxyd wird durch Kalk nicht angegriffen.

[2]) Das Gas im Rohr enthielt viel Wasserstoff und Kohlensäure,

Verhalten des Oxydiphenylenketons zu Oxydationsmitteln.

Verschiedene Versuche mit geschmolzenem Kalihydrat im Silbertiegel lieferten stets unveränderte Substanz. Bei niederer Temperatur schwimmt ein gelbes Oel obenauf, das, bei höherer Hitze zähe und dann braungelb, eine festere Consistenz annimmt, so dass es mit dem Spatel zertheilt werden kann; schliesslich verflüssigt sich die Masse wieder und zersetzt sich.

Von Chromsäure wird die in Eisessig gelöste Substanz und von Chamäleon die alkalische Lösung derselben wesentlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Bemerkenswerth ist, dass Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid, auch bei höherer Temperatur, die Substanz nicht verändern.

Derivate des Oxydiphenylenketons.

1. Mononitroprodukt, $C_{12}H_7(NO_2O_2)$.

Rothe rauchende Salpetersäure löst die Substanz schnell auf und durch kurzes Erwärmen findet leicht Nitrirung statt unter gleichzeitigem Abspalten von Kohlensäure. Diese letztere wurde mittelst Kalkwasser nachgewiesen. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Produkt sofort aus; der in Alkohol und Chloroform schwerer lösliche Theil mit dem Schmelzpunkt: 224° krystallisirt in weissen Nadeln, die sich in Benzol und Eisessig, leicht auch in Natronlauge (in der letzteren mit rother Farbe) lösen.

Analyse:

I. 0,1705 Grm. gaben 9,5 Ccm. N bei 14° und 747 Mm. (=0,01046 Grm. N).

II. 0,299 Grm. gaben 16,3 Ccm. N bei 9° und 745 Mm. (=0,01905 Grm. N).

III. 0,189 Grm. gaben 0,487 Grm. CO_2 und 0,052 Grm. H_2O.

IV. 0,2255 „ „ 0,519 „ „ „ 0,062 „ „

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

---

wenig Phosphorwasserstoff, der Phosphor war stets fast ganz intact geblieben, wegen versäumten Zumischens von Sand, wodurch dem Entmischen der Substanzen vorgebeugt werden musste.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	144	62,88 %	—	—	62,9	62,7
H_7	7	3,06 „	—	—	3,09	3,09
N	14	6,12 „	6,06	6,03	—	—
O_4	64	27,94 „	—	—	—	—

2. Dinitroderivat.

Unterhält man die Reaction der rauchenden Salpetersäure länger als oben, ca. 1/2 Stunde, so resultirt vorwiegend das Dinitroderivat, welches auch in Benzol schwer löslich ist und ein gelblich weisses, krystallinisches Produkt bildet, das bei ca. 235° schmilzt.

Die Stickstoffbestimmung ergab 10,29 % N statt 10,25 %, welche in der Verbindung $C_{12}H_8N_2O_4 . O_2$ enthalten sind.

Gleichzeitig mit diesem entsteht ein zweites dunkelgelbes Nitroprodukt, welches, noch schwerer löslich als das vorige, unter Zersetzung bei ca. 258° schmilzt. Es färbt Seide sehr hübsch gelb. Die Stickstoffbestimmung ergab 10,7 % statt 10,85 % für ein um 1 Atom sauerstoffärmeres Produkt, $C_{12}H_6N_2O_4 . O$.

3. Disulfonsäureverbindung.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme des siedenden Wasserbades auf Oxydiphenylenketon viel leichter als auf das isomere Carbonyldiphenyloxyd substituirend ein. Verursacht eine kleine Probe, in Wasser gegossen, keine Trübung mehr, so ist die Reaction beendet und man neutralisirt nun die mit Wasser verdünnte Lösung mittelst kohlensauren Baryts. Die abfiltrirte und weit eingedunstete, noch heisse Lösung scheidet schliesslich farblose, glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln des Barytsalzes aus.

Die analytischen Resultate dieses 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Salzes differirten um ca. 1/2 % von den für die Verbindung $C_{13}H_6O_2 . (SO_3)_2 . Ba$ berechneten Zahlen. Die freie Säure bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches, krystallinisches, weisses Pulver, das in Alkohol unlöslich ist.

Monobromverbindung, $C_{13}H_7BrO_2$.

Brom wird von unter Wasser befindlichem Oxydiphenylenketon leicht aufgenommen, es bildet sich namentlich

das Monobromprodukt, welches aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt ist 193°.

Analyse:

1) 0,2555 Grm. gaben 0,537 Grm. CO_2 und 0,068 Grm. H_2O.
2) 0,359 „ „ 0,243 „ AgBr (= 0,1035 Grm. Br).

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{13}	156	56,7 %	56,8	—
H_7	7	2,5 „	2,9	—
Br	80	29,1 „	—	28,8
O_2	32	11,6 „	—	—

III. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Kali, sowie auf meta- und paraoxybenzoësaures Natron.

Nach Untersuchung der oben geschilderten verschiedenen Produkte der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron war es interessant zu prüfen: 1) wie sich das neutrale Kalisalz dieser Säure, dessen vom Natronsalz verschiedenes chemisches Verhalten ja allgemein bekannt ist, gegen Phosphoroxychlorid verhalten würde, und 2) ob von den Salzen der beiden isomeren Oxybenzoësäuren etwa ähnliche Produkte wie die der Salicylsäure, durch das nämliche Reagens gewonnen werden. — Diese Fragen sind durch die folgenden, fragmentarischen Versuche noch nicht endgültig entschieden.

1) Auf neutrales salicylsaures Kali wirkt Phosphoroxychlorid dem äusseren Anschein nach ebenso wie auf das Natronsalz; das krystallinische Produkt riecht gleichfalls nach Phenol, ist aber in Wirklichkeit von den beiden oben geschilderten ganz verschieden. Durch Ausbreiten auf einer Gypsplatte von beigemengter Flüssigkeit getrennt, stellt die Substanz eine fast weisse krystallinische Masse dar mit einem schwach röthlichen Anflug. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, in 98proc. Alkohol und reagirt stark sauer. Durch Erwärmen dieser Lösungen erfolgt schnell Zersetzung in Salicylsäure und Phosphorsäure. In Chloroform scheint es völlig unlöslich zu sein; längere Zeit mit diesem in der

Wärme behandelt, schmolz das nun weisse Produkt bei 151° bis 152°. In wasserfreiem Aether ist es auch unlöslich, siedendem wasserhaltigen Aether aber entzieht es sofort das Wasser und zerfliesst unter ersterem, während die offenbar nur durch den Wassergehalt aufgenommene kleine Menge Substanz sich an den Gefässwänden wieder als krystallinisches weisses Produkt ausscheidet, welche bei 149° schmolz.

2) Neutrales metaoxybenzoësaures Natron mit Phosphoroxychlorid destillirt, liefert ein anfangs flüssiges Produkt, aus welchem man eine in gelben Nadeln krystallisirende chlorfreie Säure gewinnt, die sich mit purpurrother Farbe in Alkalien löst und durch Salzsäure daraus wieder gefällt, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei ca. 225° schmilzt. Diese Säure sublimirt unter Zersetzung, und das Sublimat krystallisirt aus Wasser in gelblichen Blättchen. Barythydrat löste nur einen Theil, der mit Salzsäure ausgefällt und, aus Alkohol umkrystallisirt, über 285° unter Zersetzung schmolz.

Die Verbrennung der letzteren Säure lieferte nachstehende Zahlen:

0,1175 Grm. gaben 0,305 Grm. CO_2 und 0,045 Grm. H_2O, entsprechend 70,1 % C und 4,2 % H. (Vielleicht steht dieses gelbe Produkt in Beziehung zum Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$, welches 68,5 % C und 3,5 % H erfordern würde.)

3) Neutrales paraoxybenzoësaures Natron mit Phosphoroxychlorid destillirt, giebt ein sehr beständiges chlorhaltiges Produkt, welches in etwas unreinem Zustande nach Diphenylenoxyd riecht. In Natronlauge ist es unlöslich. Erst aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann mit Wasserdampf gereinigt, bildet das überdestillirte weisse Produkt rhombische seideglänzende Blättchen, die constant bei 105° schmelzen; dasselbe gilt vom Sublimat.

Analyse:

1) 0,1095 Grm. gaben 0,269 Grm. CO_2 und 0,037 Grm. H_2O.
2) 0,1415 „ „ 0,0885 „ AgCl (= 0,0218 Grm. Cl)[1], entsprechend 15,4 % Cl.

[1]) Bei der Chlorbestimmung mit glühendem Aetzkalk trat der charakteristische Geruch nach Diphenylenoxyd auf.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
C_{25}	300	66,5 %	66,9	—
H_{16}	16	3,5 „	3,7	—
Cl_2	71	15,7 „	—	15,4
O_4	64	14,2 „	—	—

Alle diese mehrfach mit den nämlichen Resultaten wiederholten Versuche lassen doch erkennen, wie ganz verschiedene Produkte durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die angegebenen Salze resultiren; in welchen Beziehungen dieselben aber zu den entsprechenden, aus dem neutralen und basisch-salicylsaurem Natron erhaltenen Körpern stehen, bedarf natürlich eines ausführlichen Studiums.

Es erübrigt noch, die bei der Darstellung des Carbonyldiphenyloxyds aus phosphorsaurem Phenyläther mit salicylsaurem Natron entstandenen Nebenprodukte in Kürze zu beschreiben, aus welchen einiger Anhalt für die nähere Erkenntniss jener Reaction in Aussicht stand:

1. Phenylbenzoësäure, $C_{12}H_9COOH$.
(Schmelzpunkt 110°—111°.)

Bemerkenswerth ist die Bildung der bei 110°—111° schmelzenden Phenylbenzoësäure bei obiger Reaction, weil durch ihr Entstehen aus Salicylsäure die Ansicht unterstützt wird, dass es die Orthophenylbenzoësäure ist.

Man gewinnt sie leicht und reichlich durch Behandeln des Destillates von „salicylsaurem Natron mit phosphorsaurem Phenyläther“ mit Natronlauge, und führt sie nach der Trennung von Phenol zur Reinigung in ihr Barytsalz über, wobei der rothe Farbstoff leicht und vollständig entfernt wird. Aus diesem Salz mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, krystallisirt die freie Säure aus wenig heissem Alkohol in kleinen wasserhellen Nadeln[1]), oder aus verdünnter Lösung in gut ausgebildeten, glänzenden, vierseitigen, flachen,

[1]) Schmitz, Ann. Chem. Pharm. 193, 120.

oft zolllangen Säulen, mit geneigten Endflächen. Der Schmelz-, punkt ist constant 110°—111°.

Analyse:

1) 0,294 Grm. gaben 0,848 Grm. CO_2 und 0,134 Grm. H_2O.
2) 0,3 „ „ 0,865 „ „ „ 0,136 „ „

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{13}	156	78,78 %	78,67	78,67
H_{10}	10	5,05 „	5,06	5,05
O_2	32	—	—	—

Das **Barytsalz** scheidet sich aus heissem Wasser in schönen Krystallbüscheln ab, die sich beim Erkalten der Lösung nicht vermehrten; es bestätigte sich Schmitz' Beobachtung somit vollständig. Die Identität mit der aus Diphenylenketon dargestellten Säure erweist sich überdies durch folgende Bestimmungen ihres Barytsalzes.

Das in der Wärme abgeschiedene Salz ergab nachstehenden Baryt- und Krystallwassergehalt:

1) 0,371 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0,381 Grm. $BaSO_4$ (= 0,2239 Grm. Ba).

2) 0,643 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,024 Grm. Wasser, entsprechend 3,37 %.

3) 1,4905 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,053 Grm. H_2O, entsprechend 3,55 %.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$(C_{13}H_9O_3)_2$	= 394	74,2 %	—	—	—
Ba	= 137	25,8 „	25,71	—	—
	531				
H_2O	= 18	3,39 „	—	3,37	3,55
	549				

Diphenyloxyd (Schmelzpunkt 27°—28°).

Dem mit Natronlauge von Phenylbenzoësäure befreiten Produkt wird durch Wasserdampf ein wohlriechendes weisses Liquidum entzogen, welches meist erst im Kältegemisch in langen farblosen Nadeln krystallisirt, die unlöslich in Wasser sind, aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt war 27,5°. Ihr Dibromderivat liess

sich noch in reichlicher Menge durch Behandeln des flüssigen Theils erhalten. Das „Dibromdiphenyloxyd" krystallisirt aus Alkohol in dünnen glimmerartigen Blättern von 58,5° Schmelzpunkt.[1])

Phenylenoxyd? C_6H_4O.

Das auch von Diphenyloxyd getrennte Produkt, wiederholt mit 45 % Alkohol ausgezogen, hinterlässt wesentlich einen bei 110°—111° schmelzenden Körper.[2]) Dieser lässt sich sehr schwer von den letzten Spuren beigemengten Carbonyldiphenyloxyds trennen, und der Schmelzpunkt solcher Substanz ist, wie früher gefunden, constant 103°—104°. Die völlige Reinigung[3]) gelingt durch fractionirte Krystallisation aus viel Chloroform enthaltendem Alkohol, bei dessen Erkalten zuerst die farblosen glänzenden Nadeln sich ausscheiden, deren Schmelzpunkt schliesslich constant 110° bis 111° ist.

Die Verbrennung lieferte nachstehende Zahlen:

1) 0,2565 Grm. gaben 0,7375 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O.
2) 0,1625 „ „ 0,466 „ „ „ 0,078 „ „

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_6	72	78,25 %	78,4	78,2
H_4	4	4,35 „	4,9	5,3
O	16	17,4 „	—	—

Das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung ist, kurz zusammengefasst, folgendes:

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid:

I. auf basisch-salicylsaures Natron, resp. Kali, sowie auf Salicylätherkalium entsteht ein Keton, welches als Carbonyl-

[1]) Merz u. Weith, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 191.

[2]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 150, 18. — Märker, das. 124, 249.

[3]) Vortheilhaft fand ich, das noch viel Keton enthaltende Produkt zwischen mehreren Lagen Fliesspapier in dünner Schicht zu vertheilen und in einem auf 120° geheizten Luftbade unter gleichzeitiger Belastung zum Schmelzen zu bringen, wodurch die geschmolzene Masse, vom Papier aufgesaugt, von dem grössten Theile des unveränderten Ketons getrennt wird.

diphenyloxyd betrachtet werden kann. (Am besten geschieht die Darstellung desselben durch Erhitzen von phosphorsaurem Phenyläther mit neutralem salicylsaurem Natron. Nascirendes Phenol wirkt wahrscheinlich auf 1 Atom des im Ueberschuss angewandten Phosphoroxychlorids so, dass erst phosphorsaurer Phenyläther gebildet wird und dieser dann weiter auf Salicylsäure reagirt.)

Das Carbonyldiphenyloxyd vom Schmelzpunkt 173° bis 174° wird übergeführt in:

1. Methylendiphenyloxyd durch Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub, und dieses mit „Phosphorchlorid" in eine zweibasische Aetherphosphorsäure;
2. a. in Carbonyldioxydiphenyl } durch Schmelzen mit
   b. in Salicylsäure und Phenol } Kalihydrat;
3. in eine Verbindung $\left\{ \begin{matrix} (C_{12}H_8O)\,CO \\ (C_{12}H_8O)\,CH_2 \end{matrix} \right\}$ durch Natriumamalgam;
4. in Substitutionsderivate durch Einwirkung von Brom, Salpeter- und Schwefelsäure.

II. auf neutrales salicylsaures Natron, sowie auf Salicyläther entsteht ein dem obigen isomerer Körper, den man als Oxydiphenylenketon auffassen kann. Das letztere wird zerlegt:

1. durch glühenden Kalk in Diphenylketon und Diphenylenoxyd;
2. durch Zinkstaub in Diphenyl und einen in Alkali sehr leicht löslichen Körper;
3. die Substitutionsderivate desselben mit Brom, Salpeter- und Schwefelsäure sind leichter als die des isomeren Ketons darstellbar, und die Nitrirung erfolgt unter Austritt eines Atoms Kohlenstoff als Kohlensäure.

III. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid

a. auf neutrales salicylsaures Kali beobachtet man ein ganz anderes Verhalten, als bei dem entsprechenden Natronsalz, das Produkt ist phosphorsäurehaltig;

b. auf neutrales metaoxybenzoësaures Natron erhält man eine chlor- und phosphorsäurefreie Säure;

c. auf das neutrale paraoxybenzoësaure Natron aber gewinnt man ein neutrales chlorhaltiges Produkt.

IV. Phosphorsäure-Phenyläther liefert mit den Salzen aller drei Oxybenzoësäuren Carbonyldiphenyloxyd. Daneben laufen noch andere Processe her, welche z. B. mit salicylsaurem Natron die Bildung folgender Körper veranlassen: O-Phenylbenzoësäure, Diphenyloxyd, Phenylenoxyd (?).

Zum Schluss möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich die Untersuchung weiterzuführen gedenke.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 1882.

Ueber einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und eine Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen;

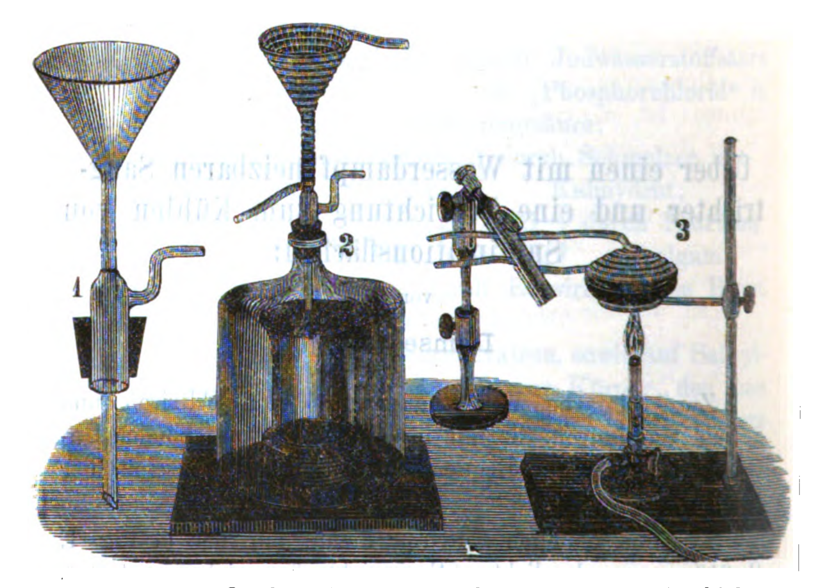
von

Demselben.

Zwei einfache Vorrichtungen: 1) zum Filtriren und 2) zum Sublimiren, die mir im Laufe der vorstehenden Untersuchungen einige Bequemlichkeit gewährten, seien hier beschrieben.

1. Zum schnellen Filtriren diente mir der in Fig. 1, S. 310, veranschaulichte „Saugtrichter", welcher gestattet, auch in sehr enge Cylinder abzusaugen, weil der verlängerte Trichterhals in ein wenig weiteres Glasrohr eingeschmolzen ist, woran seitlich das mit einer Saugpumpe zu verbindende Rohr sitzt, so dass einfach durchbohrte Korke zum Einsetzen des Trichters in die Gefässe genügen. Andererseits aber kann man durch Combination mit der in Fig. 2, S. 310, dargestellten Flasche ohne Boden, die mittelst Fett luftdicht auf eine Glasplatte passt, in sehr weite Bechergläser oder Krystallisirschalen direct filtriren, ohne durch Spritzen irgend welchen Verlust zu haben, da die Gefässe dem Trichterhalse mittelst Unterlagen so genähert werden können, dass das Filtrat unmittelbar an den Wandungen hinabfliesst. Einen

Vortheil gewährt dieser Saugtrichter, wenn er mit dünnem Bleirohr [1]) umwickelt, durch Wasserdampf geheizt wird, worauf es mir besonders ankam, weil dadurch leicht selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Substanzen filtrirt werden können, ohne dass sich der Trichterhals von ausgeschiedener Substanz verstopft, da derselbe nicht direct mit dem kühlenden Kork- oder Gummistopfen in Berührung, sondern von warmer Luft umgeben ist.



2. Zur Sublimation wurde die in Fig. 3 abgebildete Vorrichtung verwendet, in welcher zwei gut auf einander passende Uhrgläser auf einem geheizten Sandbade stehen; das obere, zur Sublimationsfläche dienende Uhrglas wird mit einer „Kühlschlange“, dargestellt aus spiralig aufgewickeltem Bleirohr, so kräftig durch Wasser gekühlt, dass es mir gelang, Diphenylketon, welches schon bei 26° resp. 49° schmilzt, in Nadeln sublimirt zu erhalten.

---

[1]) Im Handel unter dem Namen Klingelrohr (es wird zu pneumatischen Klingeln verwendet) verzinnt zu haben.

Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke und die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl;

von

Ludwig Schulze.

Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke.

Das interessante chemische Verhalten der Stärke, ihre grosse Bedeutung in dem Lebensprocesse der Pflanzen, hat schon frühzeitig die Chemiker veranlasst, dieselbe in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Nächst den Umwandlungsproducten, welche durch Behandeln der Stärke mit verschiedenen chemischen Reagentien, z. B. verdünnten Mineralsäuren, entstehen, war es besonders die Frage über die chemische Zusammensetzung der Stärke, mit welcher sich die Chemiker lange Zeit hindurch beschäftigten. Die früher allgemein angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ wurde zuerst von Naegeli angezweifelt und von diesem auf Grund verschiedener Elementaranalysen die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ als diejenige vorgeschlagen, welche den bekannten Erfahrungen am besten entspräche.

Später versuchte Sachsse durch Bestimmung des aus der Stärke mittelst verdünnter Säuren gebildeten Traubenzuckers dieselbe Frage zu entscheiden, und auch er kam zu dem Schlusse, dass die von Naegeli vorgeschlagene Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ sich den Thatsachen am besten anschliesse. Die schwebende Frage wäre hierdurch zum endgültigen Abschluss gebracht, wenn nicht in neuester Zeit durch die schönen und umfassenden Untersuchungen von Soxhlet klar gelegt wäre, dass die bisherigen Methoden der Bestimmung des Traubenzuckers grosse Mängel enthielten, und da Sachsse's Beweissführung lediglich auf der von ihm selbst aufgefundenen Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Cyanquecksilbers beruht, so erschien es geboten, nochmals eine sorgfältige Prüfung der vorliegenden Frage vorzunehmen.

Durch in neuester Zeit angestellte Beobachtungen über das spec. Drehungsvermögen des Traubenzuckers, über das spec. Gewicht desselben und endlich über das Verhalten des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung durch Soxhlet, Allihn, Tollens, Salomon u. A. sind uns neue Mittel an die Hand gegeben, die bisher noch zweifelhafte Frage über die chemische Zusammensetzung der Stärke ihrer Entscheidung entgegenzuführen.

Da meine Untersuchungen, durch welche ich den sicheren Beweis zu führen glaube, dass der Weizenstärke die ihr bislang zugeschriebene Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und nicht die von Naegeli vorgeschlagene $C_{36}H_{62}O_{31}$ zukommt, lediglich auf den Beobachtungen dieser Forscher beruhen, so wird mir im Verlauf dieser Arbeit noch verschiedentlich Gelegenheit geboten sein, auf die Wichtigkeit derselben hinzuweisen. Die Stärke, die zu meinen sämmtlichen Versuchen, soweit diese über die Zusammensetzung derselben in Frage kommen, benutzt wurde, war Weizenstärke, welche durch Behandeln mit einer verdünnten Lösung von Natronhydrat, einer einprocentigen Salzsäure und nachherigem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spur von Säure gereinigt war. — Die Reinigung der Stärke, speciell der Weizenstärke, welche zu wissenschaftlichen Zwecken verwandt werden soll nach der eben beschriebenen Methode, ist deshalb erforderlich, weil den im Handel vorkommenden Producten mehr oder weniger mineralische Substanzen und fremde Körper organischer Natur beigemengt sind.

Bevor ich zur näheren Beschreibung der von mir ausgeführten Versuche selbst übergehe, sei es mir gestattet, erst noch die Analyse der von mir verwandten Stärke hier anzuführen.

Analyse der Weizenstärke.

Da die Analyse der Weizenstärke nach denselben Vorschriften, welche Dr. Salomon in diesem Bande des Journals (S. 84 ff.) für die Analyse der Stärke gegeben hat, ausgeführt wurde, so kann ich mithin von einer näheren Beschreibung absehen und mich lediglich auf die Angaben der erhaltenen Zahlenwerthe beschränken.

Wasserbestimmung.

Probe I. 5,463 Grm. Stärke wurden abgewogen und in einem mit doppelten Wandungen und Thermoregulator versehenen Luftbade (der zwischen beiden Wandungen befindliche Raum war mit Oel gefüllt) bei Temperaturen von 100° bis 130° getrocknet.

Das Trocknen bei ein und derselben Temperatur wurde selbstverständlich so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsabnahme erfolgte.

Die so getrockneten 5,463 Grm. Stärke gaben:

bei 100° = 4,392 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 4,385 „ „
„ 120° = 4,366 „ „
„ 130° = 4,347 „ „

Probe II. 6,263 Grm. Stärke wurden unter denselben Bedingungen, wie Probe I getrocknet und hinterliessen:

bei 100° = 5,038 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 5,026 „ „
„ 120° = 5,001 „ „
„ 130° = 4,99 „ „

Probe III. 5,709 Grm. Stärke wurden unter denselben Bedingungen, wie Probe I getrocknet und hinterliessen:

bei 100° = 4,588 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 4,573 „ „
„ 120° = 4,556 „ „
„ 130° = 4,542 „ „

Aus den eben angeführten Zahlenwerthen ergiebt sich bei 120° ein Wassergehalt von 20,143%.

Der besseren Uebersicht halber werde ich in der nachfolgenden Tabelle den Wassergehalt bei den verschiedenen Temperaturen in Procenten angeben.

Num. des Vers.	bei 100°	Differenz bei 100—110°	bei 110°	Differenz bei 110—120°	bei 120°	Differenz bei 120—130°	bei 130°
I.	19,604	0,129	19,733	0,347	20,08	0,348	20,428
II.	19,559	0,191	19,75	0,400	20,15	0,175	20,325
III.	19,635	0,263	19,898	0,298	20,196	0,245	20,441

Aschenbestimmung.

Aus gleich anzuführenden Zahlwerthen ergiebt sich für meine Weizenstärke ein mittlerer Aschengehalt von 0,061%.

Probe I. 26,832 Grm. lufttrockener Stärke = 22,335 Grm. wasserfreier hinterliessen 0,014 Grm. Asche gleich 0,062%.

Probe II. 21,846 Grm. lufttrockener Stärke = 18,184 Grm. wasserfreier hinterliessen 0,011 Grm. Asche gleich 0,06%.

Bestimmung des in Säuren unlöslichen Rückstandes.

Probe I. 3,604 Grm. lufttrockene Stärke = 3 Grm. wasserfreier gaben 0,03 Grm. = 1% Rückstand.

Probe II. 3,604 Grm. lufttrockener Stärke = 3 Grm. wasserfreier gaben 0,036 Grm. = 1,2% Rückstand. Im Mittel demnach 1,1% unlöslicher Rückstand.

Aus den eben angeführten Resultaten ergiebt sich, dass die von mir in den weiteren Versuchen angewandte Weizenstärke folgende Zusammensetzung besitzt:

Wasser	20,143
Asche	0,061
Unlösl. Rückstand	1,1
Reine Stärke	78,696
	100,000

Hieraus berechnet sich nun die 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechende Menge lufttrockener Stärke zu 127,07 Grm.

Von einer Bestimmung des durch Salzsäure gebildeten Traubenzuckers habe ich bei der Analyse Abstand genommen, weil auf derselben meine erste Versuchsreihe zur Feststellung der Stärkeformel basirt und aus den hierbei erhaltenen Resultaten mit Leichtigkeit die reine Stärke berechnet werden kann.

Versuche zur Feststellung der Stärkeformel.

Bei den Untersuchungen, welche ich nun angestellt habe, um einen endgültigen Abschluss über die Formel der Weizenstärke[1]) zu erzielen, habe ich sowohl das chemische

[1]) Dr. Salomon, welcher mich zur Ausführung dieser Arbeit veranlasste, hat dieselbe Frage in Betreff der Reiss- und Kartoffelstärke entschieden. (Dies. Journ. [2] 26, 324 u. 25, 348.)

Verhalten der Stärke gegen verdünnte Säuren als auch ihre elementare Zusammensetzung möglichst genau geprüft und die Resultate im Nachfolgenden niedergelegt. Um aber bei der Bestimmung des durch die Behandlung der Stärke mit verdünnten Säuren entstehenden Zuckers nicht von einer einzigen Methode abhängig zu sein, habe ich mich nicht damit begnügt, die Menge desselben durch Feststellung des Reductionswerthes allein zu erfahren, sondern es ist, wie aus den unten angegebenen Daten hervorgeht, sowohl das spec. Gewicht, als auch die optische Wirkung des Traubenzuckers zu Hülfe genommen, und glaube ich, so in jeder Hinsicht sichere Grundlagen zur Lösung der schwebenden Frage erhalten zu haben.

A. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn's Verfahren.

Fast sämmtliche Forscher, welche sich bisher mit der quantitativen Ueberführung der Stärke in Traubenzucker beschäftigten, bedienten sich zur Inversion derselben der verdünnten Schwefelsäure und erhielten auf diese Weise aus 100 Thln. Stärke 107—110 Thle., während nach der Theorie 111,11 Thle. Traubenzucker entstehen sollen.

Da es nun bei meinen Versuchen ausschliesslich darauf ankam, eine möglichst vollkommene Verzuckerung der Stärke herbeizuführen, diese aber nach den bisherigen Vorschriften mit Schwefelsäure nicht zu erwarten war, so war ich gezwungen, mich nach einem anderen Verfahren umzusehen, und fand ich in der von Sachsse (derselbe bedient sich zur Hydratisirung der Stärke der Salzsäure, Chem. Centralbl. 1877, S. 732) empfohlenen Methode zur Inversion der Stärke ein Mittel, welches mir die erwünschten Resultate lieferte.

Die Bestimmung des erhaltenen Traubenzuckers geschieht am zweckmässigsten nach Allihn's[1]) gravimetrischer Methode.

Bei den Versuchen, welche Herr Dr. Salomon und

[1]) Dies. Journ. [2] 22, S. 46.

ich über die Verwendbarkeit dieser Methode anstellten, erhielten wir bei Anwendung von reinen Traubenzuckerlösungen, auch wenn dieselben nicht die von Allihn vorgeschriebene Concentration (nämlich 1 %) besassen, gute Resultate, und erwies sich dadurch die Methode als durchaus zuverlässig. Dasselbe bestätigte sich durch Versuche, welche Herr Dr. Salomon mit Kartoffel- und Reisstärke ausführte. Als ich jedoch diese Erfahrungen auf die Weizenstärke anwandte, stiess ich auf Hindernisse, indem nämlich Zahlen erhalten wurden, welche den berechneten Werth durchschnittlich um 2—3 % überstiegen. Die Zahlenwerthe wurden aber dem theoretischen Werthe entsprechend, als ich annähernd einprocentige Lösungen anwandte und somit fas die ganze in Anwendung kommende Kupferlösung reducirte, demnach also eine Nachreduction, wie Allihn diese Erscheinung nennt, nicht eintreten konnte. Ob übrigens in der sogenannten Nachreduction der Grund zu suchen ist, dass ich zu hohe Zahlenwerthe erhielt, oder ob derselbe darin zu suchen ist, dass in der Weizenstärke ein Körper vorhanden oder bei der Inversion derselben entsteht, welcher alkalische Kupferlösung ebenfalls reducirt, will ich dahingestellt sein lassen. Für die letztere Annahme spricht der Grund, dass sowohl bei der Kartoffel- als auch bei der Reisstärke diese Erscheinung nicht beobachtet wurde. Sachsse hat übrigens seiner Zeit bei der Weizenstärke dieselbe Erscheinung wahrgenommen.

Es ergiebt sich hieraus, dass man bei Anwendung der Allihn'schen Methode, wenn man nicht mit ganz reinen Traubenzuckerlösungen operirt, streng darauf zu achten hat, dass dieselben annähernd einen Gehalt von 1 % besitzen.

Im Folgenden sind die Versuche mitgetheilt, welche ich über die Verzuckerung der Weizenstärke anstellte und die beweisen sollen, dass der Stärke die ihr bislang zugeschriebene Formel $C_6 H_{10} O_5$ zukommt. Die Versuche sind unter Berücksichtigung der oben angeführten Vorsichtsmassregeln ausgeführt.

Versuch I. 3,458 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,721 Grm. absolut reiner Stärke) wurden mit 20 Ccm. Salzsäure vom

spec. Gewicht 1,125 und 180 Ccm. Wasser 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt und mit dieser Lösung die Zuckerbestimmungen ausgeführt. Zu jeder Zuckerbestimmung wurden 3 Versuche angestellt und von diesen dann das arithmetische Mittel genommen.

Da die jetzt folgenden Versuche alle eine stärkere Concentration als 1% besassen, so wurden zur Reduction nur 20 Ccm. verwandt.

20 Ccm. gaben im Mittel 0,448 Grm. Cu = 0,241 Grm. Zucker, in 250 Ccm. demnach 0,241 × 12,5 = 3,0125 Grm. Zucker.

Hieraus berechnet sich ein Zuckergehalt von 110,712 p. c.

Versuch II. 3,1905 Grm. lufttrockener Stärke (gleich 2,511 Grm. absolut reiner Stärke) sind in derselben Weise wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,4205 Grm. Cu = 0,2248 Grm. Zucker, in 250 Ccm. demnach 0,2248 × 12,5 = 2,81 Grm. Zucker = 111,907 p. c.

Versuch III. 3,547 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,791 Grm. absolut reiner Stärke) sind in derselben Weise wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,4585 Grm. Cu = 0,2471 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung 0,2471 × 12,5 = 3,0947 Grm. Zucker gleich 110,8 p. c.

Versuch IV. 3,311 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,605 Grm. absolut reiner Stärke) sind wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,43 Grm. Cu = 0,2304 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung 0,2304 × 12,5 = 2,88 Grm. Zucker = 110,556 p. c.

Versuch V. 3,2755 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,577 Grm. absolut reiner Stärke) sind wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,429 Grm. Cu = 0,2298 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung 0,2298 × 12,5 = 2,872 Grm. Zucker gleich 111,447 p. c.

Der besseren Uebersicht halber sei es mir gestattet, in einer Tabelle die eben beschriebenen Versuche nochmals aufzuführen.

Num. des Vers.	Angew. lufttrock. Stärke.	Entspr. reine Stärke.	Reducirt. Kupfer in Mgrm.	Entspr. Traubenz. in Mgrm.	In 250 Ccm. enthalt. Traubenz. in Grm.	Procente Traubenz.
I.	3,458	2,721	448	241	3,0125	110,712
II.	3,1905	2,511	420,5	224,8	2,81	111,907
III.	3,547	2,791	458,5	246,3	3,0787	110,308
IV.	3,311	2,605	430	230,4	2,88	110,556
V.	3,2755	2,577	429	229,8	2,872	111,447

Hieraus berechnet sich ein mittlerer Procentgehalt von 110,986, also fast genau der von der Theorie verlangte Werth. Aus den eben angeführten Versuchen lässt sich

mit Leichtigkeit der Gehalt an absolut reiner Stärke berechnen. Beispielsweise will ich hier den Stärkegehalt von Versuch I berechnen.

Da 111,1 Grm. Traubenzucker 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechend sind, so entsprechen die gefundenen 3,0125 Grm. Zucker 2,711 Grm. reiner Stärke.

Aus den eben beschriebenen fünf Versuchen scheint mir zur Genüge hervorzugehen, dass die Verzuckerung der Stärke nach der bisher üblichen Formel

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

vor sich geht d. h. aus 162 Theilen absolut reiner Stärke entstehen 180 Theile Traubenzucker, oder, was dasselbe ist, aus 100 Theilen absolut reiner Stärke 111,11 Theile Traubenzucker.

B. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers durch das spec. Gewicht.

In neuester Zeit hat Dr. Salomon[1]) das spec. Gewicht einer 10proc. reinen Traubenzuckerlösung (10 Grm. zu 100 Ccm. gelöst) bei 17,5° zu 1,0381 ermittelt. Diese Zahl habe ich meinen sämmtlichen Versuchen, welche ich zur Ermittelung des Traubenzuckergehaltes durch das spec. Gewicht anstellte, zu Grunde gelegt.

Angenommen, wir hätten das spec. Gewicht einer Lösung zu 1,042 gefunden; d. h. das Gewicht von 100 Ccm. Wasser ist um 4,2 Grm. vergrössert. Da nun aber eine Gewichtszunahme von 3,81 Grm. 10 Grm. Traubenzucker entspricht, so erhalten wir die Proportion:

3,81 : 10 = 4,2 : x; x = 11,023 Grm. Traubenzucker in 100 Ccm. oder in 100 Grm. Lösung 1,042 : 11,023 = 10,636 Grm. Traubenzucker.

Um jedoch diese Rechnung zu vermeiden, ist von Herrn Dr. Salomon[2]) eine Tabelle angefertigt, welche es ermöglicht, aus dem gefundenen spec. Gewicht die in 100 Ccm. der Lösung enthaltene Menge Traubenzucker direkt abzulesen.

[1]) Repert. analyt. Chem. 1881, S. 310 u. dies. Journ. [2] 28, 96.
[2]) Repert. analyt. Chem. 1881, S. 310.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der einzelnen Versuche selbst über.

Versuch I. 31,767 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 25 Grm absolut reiner Stärke) wurden 3 Stunden lang am Rückflusskühler mit 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 und 180 Ccm. Wasser im Kochsalzbade erhitzt. (Das Kochsalzbad wurde deshalb angewandt, weil sein Siedepunkt um 7° höher liegt als der des Wassers.) Darauf wurde die Lösung zu 250 Ccm. aufgefüllt, und dann in einem genau 55 Ccm. enthaltenden Kölbchen das spec. Gewicht bestimmt. Dasselbe ergab sich zu 1,05256, zieht man hiervon das einer 2proc. Salzsäure entsprechende spec. Gewicht, gleich 1,01, ab, so erhält man ein spec. Gewicht von 1,04256.

Daraus berechnet sich der Traubenzuckergehalt zu: 3,81 : 10 = 4,256 : x; x = 11,18 Grm. in 100 Ccm. Lösung; in 250 Ccm. sind demnach 27,950 Grm. Zucker, oder aus 25 Grm. reiner Stärke sind 27,95 Grm. Zucker entstanden. In Procenten ausgedrückt 111,8.

Versuch II. Es wurde genau dieselbe Menge Stärke und in derselben Weise wie in Versuch I verzuckert.

Gef. spec. Gew. = 1,05258 – 1,01 = 1,04258, entspricht 11,176 Grm. Zucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. reiner Stärke sind demnach 27,937 Grm. Zucker entstanden, oder in Procenten 111,76.

Versuch III. Genau in derselben Weise angestellt wie Versuch I.

Gef. spec. Gew. = 1,0524 — 1,01 = 1,0424, entsprechend 11,128 Grm. Traubenzucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. reiner Stärke sind demnach 27,82 Grm. Traubenzucker entstanden, oder in Procenten 111,28.

Versuch IV. Genau in derselben Weise angestellt wie Versuch I.

Gef. spec. Gew. = 1,0522 — 1,01 = 1,0422, entsprechend 11,076 Grm. Zucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. Stärke sind demnach 27,69 Grm. Zucker entstanden, oder in Procenten 110,76.

In der nachfolgenden Tabelle sind die eben besprochenen Versuche der besseren Uebersicht wegen zusammengestellt.

Num. des Vers.	Angew. lufttrockene Stärke.	Absolut reine Stärke.	spec. Gew. minus Salzsäure.	Traubenz. in 100 Ccm. Lös. in Grm.	Procente Traubenz.
I.	31,767	25	1,0426	11,18	111,8
II.	31,767	25	1,04258	11,176	111,76
III.	31,767	25	1,0424	11,128	111,28
IV.	31,767	25	1,0422	11,076	110,76

Aus diesen Versuchen ergiebt sich ein mittleres spec. Gewicht von 1,0424 und in 100 Ccm. Lösung ein Zuckergehalt von 11,14 Grm. (oder auf 100 Theile Stärke 111,4

Theile Traubenzucker) während die Theorie einen Zuckergehalt von 11,11 Grm. und mithin ein spec. Gewicht von 1,0423 verlangt.

Diese Versuche beweisen ebenfalls, dass die Verzuckerung der Stärke gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

verläuft.

C. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers durch Polarisation.

Durch in neuerer Zeit angestellte Beobachtungen über das Verhalten des Traubenzuckers gegen polarisirtes Licht haben Tollens, Brown und Heron, Salomon u. A. nachgewiesen, dass dem Traubenzucker eine spec. Drehung von 58,68°, auf die Uebergangsfarbe (αj.) bezogen, zukommt, d. h. 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm., bei 17,5° gelöst, vermögen dem Strahle αj. eine Ablenkung von 58,68° zu geben.

Meine sämmtlichen Bestimmungen wurden mit einem von Schmidt und Haentsch in Berlin stammenden Soleil-Ventzke-Scheiblerschen Apparate ausgeführt, der mit einem Wild'schen Polaristrobometer verglichen war 100 Theile der Scala des von mir angewandten Apparates entsprechen 38,4 Bogengraden αj. Der Werth für αj ist dann bei allen Bestimmungen nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p}$$

ermittelt worden, worin αj die spec. Drehung, α die am Soleil-Ventzke-Scheibler beobachteten Grade, l die Länge des Beobachtungsrohres in Decimetern, p. das Gewicht der in 100 Ccm. der Lösung enthaltenen Trockensubstanz bedeutet.

Durch zahlreiche Versuche haben Herr Dr. Salomon und ich gefunden, dass 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm. gelöst (in Wasser) in unserem Apparate eine Drehung von 30,6° verursachten. Diese Zahl haben wir nun zur Aufstellung von zwei Tabellen benutzt, mittelst deren man mit Leichtigkeit aus den gefundenen Graden den entsprechenden

Traubenzucker und umgekehrt, aus einer bekannten Menge Traubenzucker die entsprechenden Polarisationsgrade berechnen kann.

Tabelle zur Ermittelung der Gramme wasserfreien Traubenzuckers in 100 Ccm. Lösung aus den gefundenen Graden Soleil-Ventzke-Scheibler.

Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.	Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.	Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.
1	0,3268	5	1,634	9	2,9412
2	0,6536	6	1,9608	10	3,268
3	0,9804	7	2,2876		
4	1,3072	8	2,6144		

Tabelle zur Ermittelung der Bogenrade aus der bekannten Menge wasserfreien Traubenzuckers.

Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke-Scheibler.	Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke-Scheibler.	Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke-Scheibler.
1	3,06	5	15,3	9	27,54
2	6,12	6	18,36	10	30,6
3	9,18	7	21,42		
4	12,24	8	24,48		

In Folgendem sind die Resultate, welche ich durch die Polarisation erhalten habe, wiedergegeben.

Versuch I. 31,43 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 24,736 absolut reiner Stärke) wurden mit 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 und 180 Ccm. Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt und dann polarisirt.

Beobachtet im 200 Mm. Rohr 33,8° S.V.S. Nach obiger Tabelle berechneter Zuckergehalt in 100 Ccm. = 11,0458 Grm. In Procenten ausgedrückt = 111,6. Zur Bestimmung der spec. Drehung wurde mittelst des spec. Gewichts der Trockengehalt der Lösung festgestellt und darauf nach der oben angegebenen Formel der Werth für αj berechnet.

Gef. spec. Gewicht 1,0422 = 11,076 Grm. Trockensubst. in 100 Ccm. $\alpha j = 58{,}591$.

Versuch II. Ist in derselben Weise angestellt, wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = 33,8° S.V.S. Berechneter Zuckergehalt = 11.0458, in Procenten ausgedrückt 111,6%. Gef. spec. Gewicht 1,0421 = 11,049 Grm. Trockensubst. in 100 Ccm. $\alpha j = 58{,}734$.

Versuch III. In derselben Weise angestelt wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = 34° S.V.S., daraus berechneter Trockengehalt in 100 Ccm. = 11,112 Grm., in Procenten ausgedrückt = 112,3 %. Gef. spec. Gewicht 1,0423 = 11,11 Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. αj = 58,757.

Versuch IV. In derselben Weise angestellt, wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = 33,9° S.V.S., daraus berechneter Zuckergehalt in 100 Ccm. = 11,0756 Grm., in Procenten ausgedrückt = 111,9 %. Gef. spec. Gewicht 1,0422 = 11,076 Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. αj = 58,59.

In der nachfolgenden Tabelle habe ich die eben beschriebenen Versuche zusammengestellt.

Num. des Vers.	Angew. lufttr. Stärke. in Grm.	Absolut reine Stärke in Grm.	Beob. Polaris. im 200 Mm.-R.	Berechnet. Traubenz. in 100 Ccm.	Procente Traubenz.	αj.
I	31,43	24,736	33,8°	11,0458	111,6	58,591
II	31,43	24,736	33,8°	11,0458	111,6	58,734
III	31,43	24,736	34°	11,112	112,3	58,757
IV	31,43	24,736	33,9°	11,0756	111,9	58,591

Hieraus ergiebt sich ein mittlerer Procentgehalt von 111,85 % Traubenzucker und in 100 Ccm. Lösung ein Zuckergehalt von 11,0698 Grm. αj ergiebt sich im Mittel zu 58,668 statt 58,63. Auch diese Versuche zeigen zur Genüge, dass aus 100 Theilen Stärke bei der Verzuckerung 111,11 Theile Traubenzucker gebildet werden. Die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker also nach der Formel

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

vor sich geht.

D. Elementaranalyse der Weizenstärke.

Obgleich schon eine grosse Reihe Elementaranalysen über die Stärke von den verschiedensten Seiten vorliegen, so weichen diese dennoch ganz erheblich von einander ab, und darf ich es daher nicht unterlassen, auch an dieser Stelle darauf zurückzukommen.

Der grösste Theil der ausgeführten Elementaranalysen bezieht sich auf bei 100° getrocknete Stärke.

Da nun diese Temperatur zum Trocknen derselben, wie schon oben angeführt, nicht ausreicht, so scheint mir hierin

der Grund zu liegen, weshalb die Analysen so von einander abweichen.

So fand Prout z. B. in einer Elementaranalyse der Weizenstärke:

	C	H	O
lufttrocken:	37,5 % C	6,94 % H	55,56 % O
bei 100° getrock.	42,8 „	6,35 „	50,85 „
„ 140° „	44,0 „	6,2 „	49,8 „
Marcet bei 100° getrock.	43,7 % C	6,7 % H	49,6 % O
Dean „ 100° „	44,0 „	6,53 „	49,43 „ [1])

Sämmtliche Verbrennungen wurden mit gut getrocknetem Sauerstoff ausgeführt, welcher nachher durch trockene und von Kohlensäure befreite Luft verdrängt wurde.

Probe I. 0,4775 Grm. lufttrockener Stärke = 0,38 Grm. absolut reiner.

Gef. CO_2 = 0,621 Grm., H_2O = 0,3065 nach Abzug anhaft. = 0,21 Grm. Berechnung: 44,21 % C, 5,868 % H, 49,922 % O.

Probe II. 0,488 Grm. lufttrock. Stärke = 0,384 Grm. absolut reiner.

Gef. CO_2 = 0,6315 Grm., H_2O = 0,3075 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,2085 Grm. Berechnung: 44,79 % C, 6,041 % H, 49,169 % O.

Probe III. 0,5195 Grm. lufttr. = 0,4088 Grm. absolut reiner Stärke.

Gef. CO_2 = 0,6685 Grm., H_2O = 0,327 Grm. nach Abzug anhaft. 0,223 Grm. Berechnung: 44,681 % C, 5,87 % H, 49,449 % O.

Probe IV. 0,554 Grm. lufttrock. = 0,436 Grm. absolut reiner Stärke.

Gef. CO_2 = 0,717 Grm., H_2O = 0,353 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,2616 Grm. Berechnung: 44,839 % C, 6,651 % H, 48,41 % O.

Probe V. 0,633 Grm. lufttrock. = 0,498 Grm. absolut reiner Stärke.

Gef. CO_2 = 0,8175 Grm., H_2O = 0,406 nach Abzug anhaft. = 0,2786 Grm. Berechnung: 44,718 % C, 6,205 % H, 49,077 % O.

Probe VI. 0,615 Grm. lufttrock. = 0,484 Grm. absolut reiner Stärke.

Gef. CO_2 = 0,786 Grm., H_2O = 0,374 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,251 Grm. Berechnung: 44,277 % C, 5,785 % H, 49,938 % O.

Aus diesen sechs Verbrennungen ergiebt sich ein Mittel von 44,573 % C, 6,07 % H und 49,344 % O.

Die Verbindung $C_6H_{10}O_5$ enthält:

Berechnet.	Gefunden.	Die Verb. $C_{36}H_{62}O_{31}$ enthält:
44,44 % C	44,573 % C	43,636 % C
6,172 „ H	6,07 „ H	6,262 „ H
49,382 „ O	49,344 „ O	50,102 „ O

Man ersieht hieraus, dass die gefundenen Zahlenwerthe

[1]) Diese Zahlen sind Gmelin-Kraut, org. Chemie 4. Aufl. Bd. 4, Abthlg. I, S. 538 entnommen.

mit denen nach der Formel $C_6 H_{10} O_5$ berechneten fast genau übereinstimmen.

Aus den bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultaten glaube ich nun mit voller Sicherheit die der Weizenstärke zukommende chemische Zusammensetzung ableiten zu dürfen und somit die Frage: „Ist die Weizenstärke nach der Formel $C_6 H_{10} O_5$ oder ist dieselbe nach der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ zusammengesetzt?“ zum endgültigen Abschluss zu bringen.

Nehmen wir an, dass die von Naegeli und Sachsse für die Stärke angenommene Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ diejenige sei, welche sich den Thatsachen am Besten anschliesse, so müssten bei der Ueberführung der Stärke in Traubenzucker aus 100 Theilen reiner Stärke 109,09 Theile Traubenzucker oder aus 990 Theilen reiner Stärke 1080 Theile Traubenzucker entstehen, mit anderen Worten, die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker müsste nach der Gleichung:

$$C_{36} H_{62} O_{31} + 5 H_2O = 6 C_6 H_{12} O_6$$

verlaufen.

Mit diesen Zahlen stehen nun aber, wie wir gesehen haben, die von mir bei der Verzuckerung der Weizenstärke gefundenen durchaus nicht im Einklange, sondern zeigen vielmehr, dass bei der Verzuckerung der Weizenstärke aus 100 Theilen reiner Stärke 111,11 Theile Traubenzucker oder aus 162 Theilen reiner Stärke 180 Theile Traubenzucker entstehen, und mithin die Umwandlung der Weizenstärke in Traubenzucker nach der Gleichung:

$$C_6 H_{10} O_5 + H_2O = C_6 H_{12} O_6$$

vor sich geht.

Da nun ausserdem, wie schon oben gezeigt, auch die von mir bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen nicht mit den nach der Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ berechneten übereinstimmen, wohl aber mit denen, welche nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ berechnet sind, so scheint es mir demnach keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass die Weizenstärke nach der Formel $C_6 H_{10} O_5$ zusammengesetzt ist.

Einwirkung verdünnter Essigsäure auf Stärke.

Beim weiteren Verfolg meiner Untersuchungen über die Stärke und deren Umwandlungsproducte durch chemische

Agentien wurde ich dazu geführt, die durch Behandeln der Stärke mit verdünnten organischen Säuren entstehenden Körper zu untersuchen. Bei Durchsicht der Literatur über diesen Punkt fiel es mir auf, dass über die Einwirkung der Essigsäure von mittlerer Concentration auf Stärke nur wenige und zum Theil ganz widersprechende Angaben vorliegen. So erhielt z. B. Béchamp[1]) durch 1- bis 2stündiges Erhitzen von Stärkemehl mit Essigsäure (bei 100°) in zugeschmolzenen Röhren eine Flüssigkeit von grossem Rotationsvermögen, die durch Jod blau gefärbt wurde und mit Alkohol einen Niederschlag gab; nach längerem Erhitzen (12 bis 28 Stunden) auf 100° bis 130° hatte die Flüssigkeit an Rotationsvermögen verloren, gab mit Alkohol keine Fällung mehr und hinterliess beim Eindampfen einen nicht gährungsfähigen Rückstand. Mit dieser Angabe stimmen die von Kirchhoff und Biot[2]) gemachten überein, während nach den Angaben von Persoz[3]) durch Behandeln der Stärke mit wässriger Essigsäure erst Dextrin und dann Zucker entsteht.

Da nun diese Daten auch noch zum grössten Theil einer früheren Zeit angehören, so erschien es mir geboten, die Frage: „Welche Umwandlungsproducte entstehen durch Behandeln der Stärke mit mässig concentrirter Essigsäure?“ einer näheren Betrachtung zu unterwerfen.

Durch eine Reihe von Versuchen, welche mit Essigsäure von verschiedener Stärke ausgeführt wurden, suchte ich zunächst diejenige Concentration zu ermitteln, bei welcher voraussichtlich die besten Resultate zu erwarten waren. Dieselben führten mich auch alsbald zu der Ueberzeugung, dass es für meine Zwecke am Entsprechendsten sei, eine 20proc. Säure zu verwenden, und ist diese Concentration auch bei allen Versuchen innegehalten.

Zur Ausführung sämmtlicher Versuche bediente ich mich einer Reisstärke, von welcher 120,71 Grm. lufttrockener Stärke genau 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechend

---

[1]) Dies. Journ. 69, 548.

[2]) Compt. rend. 17, 1064.

[3]) Gmelin-Kraut, org. Chemie 4. Aufl. Bd. 4 Abthlg. I, S. 545.

waren. Bei jedem Versuch wurde stets diejenige Menge Stärke angewandt, welche erforderlich war, um eine annähernd 10proc. Lösung zu erhalten.

Versuch I. Zu demselben wurden 25 Grm. absolut reiner Stärke, entsprechend 30,17 Grm. lufttrockener, angewandt. Diese 30,17 Grm. wurden 10 Stunden lang im Kochsalzbade mit einer 20% Essigsäure (166,60 Grm. 30% Essigsäure zu 250 Ccm.) am Rückflusskühler erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. verdünnt und darauf in der schon erwähnten Art und Weise das spec. Gewicht der Lösung ermittelt. Dieses ergab sich nach Abzug des spec. Gewichts einer 20% Essigsäure zu 1,0364. Daraus berechnet sich unter Zugrundelegung des Factors 3,62 (das von mir für das Dextrin α ermittelte spec. Gewicht siehe Versuch III) ein Trockengehalt von 10,055 Grm. in 100 Ccm. Lösung.

Die Polarisation dieser Lösung betrug im 200 Mm. Rohr 103,5° S.V.S. Die spec. Drehung der Substanz beträgt demnach $\alpha j = 197,633^0$. (Die spec. Drehung ist nach der Formel $\alpha j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{l \times p}$ berechnet.)

Die Lösung gab mit Jod eine roth-violette Färbung, mit Alkohol einen weissen Niederschlag und reducirte Fehling'sche Lösung.

Versuch II. Hierbei wurden 25 Grm. absolut reiner, gleich 30,17 Grm. lufttrockener Stärke 8 Stunden lang mit einer 20proc. Essigsäure in der Bombe im Kochsalzbade erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt und dann das spec. Gewicht, und die Polarisation der Lösung bestimmt.

Gefundenes spec. Gewicht nach Abzug desjenigen der Essigsäure = 1,0372. Daraus berechneter Trockengehalt = 10,276 Grm. in 100 Ccm. Lösung. Beobachtete Drehung = 104° S.V.S.; hieraus berechnet sich eine spec. Drehung von $\alpha j = 194,317^0$.

Die Lösung wurde durch Jod ebenfalls roth-violett gefärbt, gab mit Alkohol einen Niederschlag und reducirte Fehling'sche Lösung. —

Diese beiden Versuche hatten nur den Zweck zu ermitteln,

wie weit die Umwandlung der Stärke durch Essigsäure vor sich gegangen und was im Wesentlichen für Producte entstanden waren. In dem folgenden Versuche suchte ich nun zunächst den durch Alkohol fällbaren Körper zu erhalten und darauf die Eigenschaften desselben festzustellen.

Darstellung des Dextrins.

Versuch III. Zu diesem Versuche wurden drei Bomben, von denen jede mit 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. lufttrockener) und einer 20procent. Essigsäure beschickt war, 7 Stunden unter Druck im Kochsalzbade erhitzt, darauf der Inhalt einer jeden Bombe zu 250 Ccm. verdünnt und abfiltrirt.

Die klare Lösung wurde nun mit absolutem Alkohol versetzt, und so ein schleimiger Körper ausgeschieden, der sich schnell auf dem Boden des Gefässes absetzte. Um denselben ganz von Essigsäure und sonstigen Verunreinigungen zu befreien, wurde derselbe wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Nachdem diese Operation viermal wiederholt war, wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und konnte schon nach einigen Tagen zu einem feinen weissen Pulver zerrieben werden. (Aus 25 Grm. Stärke wurden ungefähr 15—20 Grm. reines Dextrin erhalten.)

Die genauere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass derselbe vollständig identisch ist mit der von Bondonneau[1]) als Dextrin α bezeichneten Substanz. Nach den Angaben dieses Chemikers wird das Dextrin α durch Jod roth gefärbt, durch Alkohol aus seinen Lösungen ausgefällt und besitzt endlich eine spec. Drehung von $\alpha(D) = 186^0$. Rechnet man die spec. Drehung von αD auf αj nach dem von Brown und Heron[2]) angegebenen Verhältnisse

$$\alpha j : \alpha D = 24 : 21{,}54$$
$$\text{oder } \alpha D : \alpha j = 1 : 1{,}1124$$

um, so erhält man eine spec. Drehung von $\alpha j = 207{,}24^0$ eine Zahl, welche, wie wir gleich sehen werden, fast genau mit der von mir für den Strahl αj ermittelten übereinstimmt.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Gesell. 9, 61 und 69.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 199 S. 179 Anm.

Probe I. 4,821 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das spec. Gewicht dieser Lösung betrug 1,03449; rechnen wir dieses auf 10 Grm. der Substanz, zu 100 Ccm. gelöst, um, so erhalten wir ein spec. Gew. von 1,0358. Die beobachtete Drehung betrug 51,8° S.V.S. im 100 Mm. Rohr; es berechnet sich daraus nach der Formel $\alpha j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{l \times p.}$ eine spec. Drehung von 206,297° αj.

Probe II. 4,319 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das gefundene spec. Gewicht betrug 1,03161; auf 10 Grm. in 100 Ccm. berechnet: 1,0366.

Im 100 Mm.-Rohr wurde eine Drehung von 46,8° S.V.S. beobachtet, die daraus berechnete Drehung beträgt αj = 208,048°.

Probe III. 4,5465 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das gefundene spec. Gewicht betrug 1,03291; auf 10 Grm. in 100 Ccm. berechnetes spec. Gewicht = 1,0362.

Beobachtete Drehung im 100 Mm.-Rohr 49° S.V.S. Daraus berechnete Drehung für αj = 207,104°.

Aus diesen drei Bestimmungen ergiebt sich für 10 Grm. Dextrin, zu 100 Ccm. gelöst, im Mittel ein spec. Gewicht von 1,0362 und eine spec. Drehung von αj = 207,149°, welcher Werth von dem, nach den Angaben Bondonneau's, für Dextrin α berechneten αj = 207,24° nur um 0,091 abweicht.

Die bei der Elementaranalyse dieses Körpers erhaltenen Zahlen stimmen ebenfalls mit denen, welche die für das Dextrin angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt.

Probe I. Angewandt sind 0,222 Grm. Substanz.

Gef. CO_2 = 0,3615 Grm., berechneter C = 44,369
„ H_2O = 0,126 „ „ H = 6,3063
O = 49,3247

Probe II. Angewandt sind 0,2885 Grm. Substanz.

Gef. CO_2 = 0,4705 Grm., berechneter C = 44,402
„ H_2O = 0,1685 „ „ H = 6,828
O = 48,77

Probe III. Angewandt sind 0,1847 Grm. Substanz.

Gef. CO_2 = 0,301 Grm., berechneter C = 44,402
„ H_2O = 0,1065 „ „ H = 6,341
O = 49,257

Aus diesen drei Verbrennungen ergiebt sich im Mittel eine proc. Zusammensetzung von 44,391% C, die Formel verlangt 44,44 % C
6,491% H „ „ „ 6,172 % H
49,118% O „ „ „ 49,382 % O

Dass der Wasserstoffgehalt in Analyse II etwas zu

hoch ausgefallen ist, findet seine Erklärung dadurch, dass die Substanz vorher nicht genügend getrocknet war.

Die Auflösung des von mir erhaltenen Körpers wurde durch Jod roth gefärbt. Fehling'sche Lösung wurde durch denselben nicht reducirt.

Da die Eigenschaften des Körpers, welcher mir zur Verfügung stand, vollkommen mit denen übereinstimmen, welche Bondonneau an seinem Dextrin α beobachtet hatte, so unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass dieselben vollkommen identisch sind. Da nun sämmtliche Lösungen, welche ich durch Einwirkung von Essigsäure auf Stärke erhielt, Fehling'sche Lösung, je nachdem die Einwirkung der Säure von längerer oder kürzerer Zeitdauer gewesen war, mehr oder weniger reducirten, diese Reduction aber von dem gebildeten Dextrin nicht herrührte, so handelte es sich jetzt darum, den Körper zu bestimmen, durch welchen die Reduction herbeigeführt wurde. Ausserdem hatte ich auch an den erhaltenen Lösungen die Beobachtung gemacht, dass mit zunehmendem Reductionsvermögen die Lösungen an Rotationsvermögen verloren.

Es waren dies Erscheinungen, welche mit Bestimmtheit annehmen liessen, dass die Einwirkung der Essigsäure auf Stärkemehl nicht nur auf einer blossen Umwandlung desselben in Dextrin beruhe, sondern eine weitergehende Umwandlung der Stärke zur Folge habe.

In der That habe ich durch Versuche gefunden, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Essigsäure auf Stärkemehl Traubenzucker gebildet wird, und es ist mir, wenn auch mit grossen Schwierigkeiten, gelungen, denselben isolirt darzustellen. Die zunächst folgenden Versuche sind bestimmt, zu beweisen, dass durch Einwirkung von Essigsäure auf Stärke überhaupt Traubenzucker gebildet wird.

Versuch IV. Es wurden 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. luftrockener) angewandt. Diese wurden mit einer 20proc. Essigsäure 4 Stunden im Kochsalzbade erhitzt und alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht dieser Lösung wurde nach Abzug des einer 20procent. Essigsäure entsprechenden zu 1,0304

Die beobachtete Drehung betrug 87,2° S.V.S. Daraus berechnet sich für αj eine Drehung von 199,361°.

Durch Jod wurde die Lösung violett gefärbt. Zur Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers wurden 55 Ccm. der Lösung = 4,618 Grm. Trockensubstanz zu 250 Ccm. gelöst, und nach Allihn's Methode mit alkalischer Kupferlösung behandelt. Reducirt waren 0,365 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,079 Grm. Kupfer. Da nun nach Allihn 1,852 Grm. Kupfer 1 Grm. Dextrose entsprechend sind, so entsprechen diese 0,079 Grm. Kupfer 0,0426 Grm. Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,426 Grm. Traubenzucker und 10—0,426 = 9,574 Grm. Dextrin enthalten.

Da nun 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm. gelöst eine Drehung von $\alpha j = 58{,}68^0$ bewirken, so beträgt die Drehung von 0,426 Grm. Traubenzucker 2,505 αj.

10 Grm. Dextrin α, zu 100 Ccm. gelöst, besitzen, wie ich eben gezeigt habe, eine spec. Drehung von 207,149° (αj).

Es müssten demnach 9,573 Grm. Dextrin eine Drehung von 198,312° (αj) hervorrufen. Die gesammte berechnete Drehung von 10 Grm. des Gemisches beträgt demnach $198{,}312^0 + 2{,}505^0 = 200{,}83^0$ (αj), statt der gefundenen 199,361° (αj).

Versuch V. Es wurden ebenfalls 25 Grm. absolut reiner Stärke (entsprechend 30,17 Grm. lufttrockener) mit 20proc. Essigsäure in der Bombe im Kochsalzbade erhitzt und zwar 6 Stunden lang. Darauf wurde die Flüssigkeit zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht der Lösung betrug 1,0315. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 8,702 Grm. für 100 Ccm. Lösung. Im 200 Mm.-Rohre wurde eine Drehung von 89,3° beobachtet. Daraus berechnet sich für αj eine spec. Drehung von 197,03°. 55 Ccm. der Lösung, gleich 4,786 Grm. Trockensubstanz, wurden zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 0,49 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,102 Grm. Kupfer. Da 1,852 Grm. Kupfer =

1 Grm. Traubenzucker sind, so entsprechen diese 0,102 Grm. Kupfer 0,05508 Grm. Traubenzucker.

In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,5508 Grm. Traubenzucker und 9,45 Grm. Dextrin enthalten.

10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 58,68°. 0,5508 Grm. demnach eine solche von 3,227° (αj). 10 Grm. Dextrin α drehen 207,149°. 9,45 Grm. demnach 195,755°.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt 198,982° (αj), statt der gefundenen 197,03° (αj).

Versuch VI. 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. lufttrock.) sind mit einer 20proc. Essigsäure 8 Stunden im Kochsalzbade in der Bombe erhitzt, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht der Lösung betrug 1,0337 und berechnet sich daraus ein Trockengehalt von 9,309 Grm. Es wurde im 200 Mm.-Rohr eine Drehung von 95,4° S.V.S. beobachtet, und berechnet sich hieraus eine Drehung von 196,764° αj.

55 Ccm. der Lösung gleich 5,119 Grm. Trockensubstanz, sind zu 250 Ccm. gelöst und reducirten diese 0,48 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,093 Grm. Kupfer. Diese 0,093 Grm. Kupfer entsprechen 0,0502 Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,502 Grm. Traubenzucker und 9,498 Grm. Dextrin enthalten.

Die 0,502 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 2,945° (αj).

9,498 Grm. Dextrin verlangen eine Drehung von 196,75°.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt 199,695°, statt der gefundenen 196,764° αj.

Versuch VII. 25 Grm. absolut reiner Stärke (30,17 lufttrocken.) sind mit 20 procent. Essigsäure 10 Stunden im Kochsalzbade in der Bombe erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das ermittelte spec. Gewicht betrug 1,0334. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 9,226 Grm.

Die beobachtete Drehung betrug im 200 Mm.-Rohr 93° S.V.S., die daraus berechnete spec. Drehung αj = 193,54°. 55 Ccm. dieser Lösung = 5,074 Grm. Trockensubstanz wurden

Kupfer. Diese 0,133 Grm. Kupfer sind aber 0,0718 Grm. Traubenzucker entsprechend. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,718 Grm. Traubenzucker und 9,282 Grm. Dextrin enthalten.

Die 0,718 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 4,213° (αj).

Die 9,282 Grm. Dextrin verlangen eine Drehung von 192,275° (αj).

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt demnach 196,498° statt der gefundenen 193,54° (αj).

Der besseren Uebersicht halber seien die in diesen vier Versuchen erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt:[1])

Num. des Vers.	Zeit der Einw.	Gef. spec. Gewicht.	Berechnet. Trockengehalt.	Gefund. spec. Drehg. αj.	In 10 Grm. enthalt. Traubenz.	Berechnet. Gesammt-Drehung.
IV	4	1,0304	8,398	199,361	0,426	200,83
V	6	1,0315	8,702	197,03	0,55	198,982
VI	8	1,0337	9,309	196,764	0,502	199,695
VII	10	1,0334	9,226	193,54	0,712	196,498

Aus diesen vier Versuchen ist ersichtlich, dass das Rotationsvermögen der Substanz mit der Zeit abnimmt und zwar in dem Maasse, als die Bildung des Traubenzuckers fortschreitet.

Der folgende Versuch, welcher mit einer grösseren Menge von Stärke ausgeführt wurde, zeigt die eben gemachte Wahrnehmung noch deutlicher.

Bei der Ausführung dieses Versuches wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen, in denselben der Traubenzucker bestimmt, und so das Fortschreiten der Traubenzuckerbildung beobachtet.

[1]) Dass sich zwischen den gefundenen und berechneten spec. Drehungen Differenzen von ungefähr 3° zeigen, führe ich darauf zurück, dass das Gemisch nicht aus reinem Dextrin α und Traubenzucker besteht, sondern dass in demselben noch andere Arten von Dextrin mit einer geringeren spec. Drehung enthalten sind.

Versuch VIII. Hierbei sind 200 Grm. absolut reiner Stärke (241,42 Grm. lufttrockene) mit 20proc. Essigsäure 14 Stunden am Rückflusskühler im Salzbade gekocht, nach dieser Zeit zu 2 Liter aufgefüllt und von dem ungelösten Rückstande abfiltrirt.

a) Gef. spec. Gewicht = 1,0375, daraus berechneter Trockengehalt gleich 10,35 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 100,6° S.V.S.

Hieraus berechnete spec. Drehung = 186,458° (αj).

b) Der übrigbleibende Theil wurde gewogen und nochmals 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, alsdann wieder zu dem ursprünglichen Gewichte aufgefüllt, und dann die Bestimmung des spec. Gewichts und der Polarisation ausgeführt.

Gef. spec. Gewicht = 1,0372, daraus berechneter Trockengehalt = 10,276 Grm.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm.-Rohr = 96,5° S.V.S., berechnete spec. Drehung αj = 180,383°.

c) Die Lösung wurde ganz wie bei b. behandelt und weitere 8 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0376, berechneter Trockengehalt = 10,387 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 96,5° S.V.S., berechnete spec. Drehung αj = 178,2805°.

d) Lösung wie bei b und c behandelt und nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0372, berechneter Trockengehalt gleich 10,276 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 94° S.V.S., berechnete spec. Drehung = 175,632° αj.

e) Lösung wie b behandelt und nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0375, berechneter Trockengehalt gleich 10,359 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 94° S.V.S., berechnete spec. Drehung = 174,225° αj.

f) Der Rest der Lösung wurde nochmals 9 Stunden gekocht.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 90,8° S.V.S.,
berechnete spec. Drehung. = 168,294° aj.

Berechnung des gebildeten Traubenzuckers und Dextrins.

Bei Berechnung der Gesammtdrehung ist das von Bondonneau als Dextrin β bezeichnete Dextrin mit einer spec. Drehung von αj = 196,099° angewandt, weil die auf Dextrin α mit der spec. Drehung αj = 207,140° berechneten Zahlen zu hoch ausfallen, während die auf Dextrin β berechneten mit den gefundenen annähernd übereinstimmen.

Ich führe hier nur die Resultate von a und f an:

a) 50 Ccm. der Lösung = 5,179 Grm. Trockensubstanz sind zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 0,375 Grm. Cu. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,072 Grm. Cu. Diese 0,072 Grm. Cu sind gleich 0,0388 Grm. Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,388 Grm. Traubenzucker und 9,612 Grm. Dextrin enthalten.

10 Grm. Trauberzucker bewirken eine Drehung von 58,68° αj, die 0,388 Grm. demnach eine solche von 2,276°. 10 Grm. Dextrin β drehen 196,099° αj. 9,612 Grm. demnach 188,49° αj.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt demnach 190,766° αj, statt der gefundenen 186,458° αj. Die auf Dextrin α berechnete Gesammtdrehung beträgt 201,409° αj, statt der gefundenen 186,452° αj.

f) 50 Ccm. der Lösung, entsprechend 5,179 Grm. Trockensubstanz, sind zu 250 Ccm. aufgefüllt und reducirten diese 1,73 Grm. Cu.

1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,334 Grm. Cu., diese 0,334 Grm. Cu. sind aber 0,1803 Grm. Traubenzucker entsprechend.

In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 1,803 Grm. Traubenzucker und 8,197 Grm. Dextrin enthalten. 10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 58,68° αj, 1,803 Grm. demnach eine solche von 10,569° αj. 10 Grm. Dextrin β verlangen eine Drehung von 196,099° αj, 8,197 Grm. demnach eine solche von 160,742° αj.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt 171,311° αj, statt der gefundenen 168,294° αj. Die auf Dextrin α berechnete Gesammtdrehung beträgt 180,256°, statt der gefundenen 168,294° αj.

Der besseren Uebersicht wegen habe ich in der nachfolgenden Tabelle die verschiedenen bei Versuch VIII erhaltenen Zahlen zusammengestellt:

Num. der Probe.	Zeit der Kochg.	Gefund. spec. Gewicht.	Berechn. Trockeng.	Gefund. spec. Drehung	Berechn. Gesammt-drehung.	In 10 Grm. enthalt. Traubenz.
a	14 St.	1,0375	10,359	186,458	190,766	0,388
b	20 „	1,0372	10,276	180,303		
c	28 „	1,0376	10,387	178,280		
d	37 „	1,0372	10,276	175,632		
e	46 „	1,0375	10,359	174,225		
f	55 „	1,0375	10,359	168,294	171,811	1,803

Wir ersehen aus diesen Zahlen ganz deutlich, dass mit abnehmendem Rotationsvermögen der Lösung der Gehalt derselben an Traubenzucker zunimmt.

Versuch IX. Dieser Versuch war bestimmt, den gebildeten Traubenzucker zu isoliren, und gebe ich daher lediglich nur die Operationen an, welche zu diesem Zwecke dienten und mit deren Hülfe es mir gelungen ist, den Traubenzucker möglichst rein darzustellen. 250 Grm. lufttrockener Stärke wurden mit soviel 20procent. Essigsäure behandelt als erforderlich war, um am Schlusse der Reaction eine 10procent. Lösung zu erhalten. Dieses Gemisch von Stärke und Essigsäure ist so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis mit Jod keine Färbung und mit Alkohol keine Fällung mehr auftrat (hierzu waren 144 Stunden erforderlich), bis also anzunehmen war, dass die grösste Menge des zu Anfang gebildeten Dextrins in Traubenzucker umgewandelt war. Darauf wurde die Lösung von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt, abgedampft und so oft mit Wasser aufgenommmen und wieder abgedampft, bis sämmtliche Essigsäure verjagt war. Die stark gefärbte Lösung wurde nun mit gereinigter Knochenkohle behandelt und darauf bis zur schwachen Syrupconsistenz eingedampft.

Das spec. Gewicht dieser Lösung wurde zu 1,1327 bestimmt und berechnet sich hieraus ein Trockengehalt von 34,829 Grm. (als Factor diente 3,81), welcher mit der directen Trockengehaltsbestimmung genau übereinstimmt.

Die Polarisation wurde im 100 Mm.-Rohr zu 75,75° S.V.S. gefunden, und berechnet sich hieraus eine spec. Drehung von $\alpha j = 83,516^{0}$.

verdünnt und von dieser Verdünnung wieder 100 Ccm. = 3,482 Grm. zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 5,212 Grm. Cu. — 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 1,496 Grm. Cu. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 8,077 Grm. Traubenzucker und 1,923 Grm. Dextrin enthalten. 10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 58,68° αj, 8,077 Grm. demnach eine solche von 47,395° αj. 10 Grm. Dextrin β drehen 196,099° αj, 1,923 Grm. demnach 37,709° αj.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt demnach 85,104° αj, statt der gefundenen 83,516° αj. Auf Dextrin α berechnet beträgt die Gesammtdrehung 87,298° αj.

Die Substanz wurde nun mit Sand im Luftbade bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockene gedampft und dann mit Methylalkohol aufgenommen, um den Traubenzucker auszuziehen. Da jedoch von demselben alles aufgelöst wurde, so blieb nichts weiter übrig, als die Lösung zur starken Syrupconsistenz einzudampfen und sich selbst zu überlassen.

Nach Verlauf von etwa 2 Monaten fing die Lösung an, an den Seiten des Gefässes auszukrystallisiren. Die Krystallisation wurde durch Mischen des Syrups mit den Krystallen wesentlich beschleunigt, so dass nach einigen Tagen die ganze Masse fest geworden war. Der Traubenzucker konnte jedoch in Folge des anhaftenden Dextrins nicht rein erhalten werden.

Dieses Gemisch wurde daher mit kochendem, absolutem Alkohol behandelt, durch welchen der Traubenzucker gelöst wurde, während das Dextrin ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde nun zur Syrupconsistenz eingedampft, und schied sich aus derselben der Traubenzucker in wohl ausgebildeten Krystallen ab.

Ein Theil der Krystalle mit dem Syrup wurde in Wasser gelöst und mit dieser Lösung das spec. Gewicht und die Polarisation bestimmt.

Gef. spec. Gew. = 1,04031, daraus berechneter Trockengehalt = 10,58 Grm.

Beobachtete Drehung im 100 Mm.-Rohr = 16,1° S.V.S. Daraus berechnet sich für 10 Grm. in 100 Ccm. gelöst eine spec. Drehung von αj = 58,435°, statt der von 10 Grm. Traubenzucker, in 100 Ccm. gelöst, verlangten 58,68 αj.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel mehr, dass durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl Traubenzucker gebildet wird.

Zum Schluss seien die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen hier übersichtlich zusammengestellt.

Behandelt man Stärke mit Essigsäure von mittlere Concentration und zwar zunächst vier Stunden lang unter Druck, so erhält man eine Lösung, welche mit Jod eine rothe Färbung und mit Alkohol einen weissen Niederschlag giebt; dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung nur in sehr geringem Masse, besitzt aber ein ziemlich starkes Rotationsvermögen. Scheidet man nun den durch Alkohol fällbaren Körper ab, reinigt denselben auf die a. a. O. angegebene Weise und unterwirft denselben darauf einer genaueren Untersuchung, so findet man, dass derselbe ein Dextrin ist und zwar die von Bondonneau mit Dextrin α bezeichnete Modification.

Nach meinen Beobachtungen besitzt das Dextrin α eine spec. Drehung von 207,149° αj und ein spec. Gewicht von 1,0362 (10 Grm. zu 100 Ccm. gelöst), reducirt aber Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit Jod eine rothe Färbung.

Durch vierstündige Einwirkung der Essigsäure auf Stärkemehl wird dasselbe demnach fast ausschliesslich in Dextrin α verwandelt, welchem, wie schon oben gezeigt, Spuren von Traubenzucker beigemengt sind.

Wird nun die Einwirkung der Essigsäure fortgesetzt und durch von Zeit zu Zeit genommene Proben der weitere Verlauf der Reaktion beobachtet, so zeigt sich, dass das Rotationsvermögen der Lösung im Abnehmen, das Reductionsvermögen dagegen im steten Zunehmen begriffen ist. Diese beiden Erscheinungen stehen im innigsten Zusammenhange mit der immer mehr und mehr fortschreitenden Umwandlung

des Dextrin α in Traubenzucker. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich somit, dass durch Behandeln der Stärke mit Essigsäure zunächst Dextrin und darauf Traubenzucker gebildet wird.

Braunschweig, chem.-techn. Laboratorium d. Herzogl. technischen Hochschule.

Ueber Brom- und Jodmagnesium;

von

Otto Lerch.

Die Verbindungen des Magnesiums mit Brom und Jod, sowie deren Hydrate und Doppelsalze, sind bisher Gegenstand eingehender Untersuchungen nicht gewesen.

So ist von dem wasserfreien Brommagnesium wenig mehr als dessen Existenz bekannt; das Jodmagnesium ist noch nicht dargestellt. Ueber die Hydrate und Doppelsalze beider Körper finden sich nur vereinzelte Angaben.

Der Verfasser hat sich bestrebt, diese Lücke auszufüllen. Es ist ihm gelungen, das wasserfreie Bromid, auch das Jodid darzustellen, desgleichen die Hydrate und einige Doppelsalze.

Brommagnesium.

Die ältesten Angaben über diesen Körper rühren von Serullas[1]) (1832) her. Er bemerkte nämlich, dass beim Ueberleiten von Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Kohle und Magnesia eine geschmolzene Masse entstand, die er für Brommagnesium hielt. Er beobachtete, dass ein Theil dieser Substanz in die Vorlage übergehe, und dass ein anderer Theil im Rohre zurückbleibe. Er beschreibt dieselbe als nicht flüchtig, in der Rothgluth schmelzend und von krystallinischem Gefüge. Denselben Weg der Darstellung beschritt Löwig und fügte den Beobachtungen Serullas'

---

[1]) Pogg. Ann. 24, 343. — Journ. chim. méd. 8, 4.

hinzu, dass das Bromid unter Zischen im Wasser sich löst und durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Bromwasserstoff zersetzt wird.

Eine die Zusammensetzung des Körpers darthuende Analyse ist bisher nicht ausgeführt worden; dies liegt wohl daran, dass der Körper sich nicht hat isoliren lassen.

Durch das von den beiden vorgenannten Forschern eingeschlagene Verfahren kann jenes Bromid wohl gebildet, aber doch nicht so rein dargestellt werden, dass von seinen Eigenschaften ein klares Bild gewonnen werden kann. Da das Bromid nämlich, wie ja auch das Chlorid, selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht destillirt, überdies in heissem Zustande vom Sauerstoff der Luft leicht verändert wird, so lässt es sich von der Kohle, sowie der überschüssigen Magnesia nicht vollständig trennen.

Der Verfasser hat deshalb diesen Weg zur Darstellung des Körpers planmässig nicht eingeschlagen und hat, um diese Uebelstände auszuschliessen, die directe Darstellung desselben aus den Elementen angestrebt, welcher Methode freilich namhafte Schwierigkeiten entgegenstanden. Das Magnesium äussert nämlich auffälligerweise zum Brom und zu anderen Körpern bei niederer Temperatur ein sehr geringes Vereinigungsbestreben, wodurch der Bildungsprocess unerwartet erschwert wird. Wanklyn und Chapman[1]) bemerkten, dass flüssiges Brom metallisches Magnesium nicht angreift.

Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass Brommagnesium direct sich nur dann bildet, wenn auf sehr stark erhitztes Magnesium Brom in Dampfform einwirkt. Um die bei der Ausführung dieses Processes auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden, ist vom Verfasser folgendes Verfahren eingeschlagen worden. An eine an einem Ende zugeschmolzene vertical eingespannte Röhre von sehr schwer schmelzbarem Glase (etwa 10 Mm. Durchmesser, 200 Mm. Länge) bringt man erbsengrosse Stücke von metallischem Magnesium

[1]) Journ. chem. soc. [2] 4, 141. — Jahresber. d. Chem. 1868, S. 189.

und erhitzt vermittelst einer Gebläseflamme den unteren Theil derselben. Bis nahe zur Gluthstelle führt man ein engeres, schwer schmelzbares Rohr, an dessen verlängertem gebogenen Schenkel ein kugelförmiger Behälter zur Aufnahme von Brom angeblasen ist. Ist mit Hilfe der horizontalen Gebläseflamme die Röhre zur starken Rothgluth erwärmt, so wird das Brom vorsichtig zur Verdampfung gebracht; dann tritt beim Schmelzpunkte des Magnesiums die Wirkung des Broms mit äusserster Heftigkeit ein. Die Temperatur erhöht sich zum Weissglühen, und es geht der Vereinigungsprocess unter prachtvoller Flammenerscheinung vor sich. Nur sehr schwer schmelzbare Glasröhren vertragen den hierdurch erzeugten Hitzegrad, und selbst diese werden hierbei einerseits partiell geschmolzen, andererseits durch das Magnesiummetall zum Theil zersetzt.

Die Reaction hat einen so stürmischen Charakter, verläuft bei Zuführung grösserer Brommengen so überaus heftig, dass leicht ein Herausschleudern von geschmolzenem Metall und Bromid stattfinden kann. Nur bei besonderer Sorgfalt verläuft der Process gefahrlos.

Das erzeugte Brommagnesium ist specifisch schwerer als das Metall, letzteres schwimmt bei dem Bildungsprocesse auf ihm und bietet demzufolge stets die freie Metallfläche dem Bromdampfe dar; nur hierdurch ermöglicht sich die Bildung des Körpers aus den Elementen. So erfüllt denn das dargestellte Brommagnesium den unteren Theil der Röhre, und das unverbrauchte Metall findet sich als Kugel auf der Oberfläche abgeschieden.

Das Bromid stellt eine auf dem Bruche blätterig krystallinische, wachsglänzende Masse von weisser Farbe dar und hat seiner äusseren Erscheinung nach Aehnlichkeit mit dem Chlormagnesium. Das Bromid schmilzt indessen erst bei wesentlich höherer Temperatur als das Chlorid zu einer klaren Flüssigkeit, welche durch den Sauerstoff der Luft leicht eine Zersetzung erfährt, indem dabei Brom unter Bildung von Magnesia ausgeschieden wird und das Bromid gelb färbt. Bei Luftabschluss erhitzt, bildet es eine Flüssigkeit, welche hohe Temperaturen, ohne sich zu verflüchtigen, ver-

trägt. An der Luft zerfliesst das Brommagnesium schneller noch, als das Chlorid, und lässt sich in Folge dessen nur unter Luftabschluss, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren, aufbewahren. In Wasser löst es sich unter Zischen und starkem Erwärmen völlig zu Hydrat auf, welches bei Einwirkung geringerer Mengen von Wasser sich krystallinisch absondert.

Behufs der Analyse dieses Körpers wurden gewogene Mengen mit Wasser zersetzt und aus der Lösung in bekannter Weise der Bromgehalt als Bromsilber, das Magnesium als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Procenten.
1,5225	3,0745	85,92
1,6170	3,3580	85,73
1,5460	3,1345	86,27

Substanz.	Phosphors. Magnesia.	Magnesium in Proc.
1,5225	0,9270	13,23
0,9590	0,5970	13,45
1,0520	0,6450	13,25

Im Mittel:

85,97 % Brom
13,31 „ Magnesium

99,28 %

Diese Zahlen führen zu der Formel $MgBr_2$, welche erfordert:

Br	86,96 %
Mg	13,04 „
	100,00

Die Analysen ergeben im Durchschnitt einen Bromgehalt, welcher hinter der Berechnung ein wenig zurückbleibt. Es erklärt sich dieser Umstand daraus, dass das Magnesiummetall bei der sehr hoch sich steigernden Temperatur auf die Bestandtheile des Glases einwirkt und geringe Mengen derselben (namentlich Silicium) mit sich vereinigt.

Auch die von Liebig vorgeschlagene Methode zur Darstellung des wasserfreien Chlorids wurde vom Verfasser zur Darstellung des Bromids versucht. Um den Körper auf diesem Wege zu erhalten, wird in eine concentrirte Lösung

von Brommagnesiumhydrat so viel Bromammonium eingetragen, dass die verwendete Menge grösser, als zur Bildung eines Doppelsalzes nothwendig ist, welches von dem Verfasser aufgefunden und weiter unten beschrieben wurde. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, und das erhaltene Produkt in eine knieförmig gebogene, schwer schmelzbare Glasröhre eingebracht. Die Glasröhre ist der leichten Zersetzlichkeit wegen, welches das Bromid an der Luft zeigt, durchaus wünschenswerth. Der mit dem Doppelsalz gefüllte Schenkel der Röhre wird anfangs vorsichtig erwärmt, um die letzten Reste des Wassers wegzutreiben, und nachdem dieses geschehen, zur starken Rothgluth erhitzt. Das Bromammonium entweicht, und das zurückbleibende Bromid schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, welche schon bei hoher Temperatur krystallinisch erstarrt und bei näherer Untersuchung Eigenschaften und Aussehen des auf directem Wege dargestellten Brommagnesiums zeigt.

Endlich sei hier noch bemerkt, dass durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Chlorid mit Bromammonium in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch Wechselzersetzung gleichfalls das wasserfreie Bromid erhalten werden kann.

Jodmagnesium.

Wasserfreies Jodmagnesium ist bisher unbekannt geblieben. Das Verfahren, durch directe Einwirkung von Jod auf metallisches Magnesium dasselbe zu erzielen, führt nach den Beobachtungen von Phipson[1]) zu keinem Resultate; dieser Forscher bemerkt, dass sich Jod von Magnesium abdestilliren lässt. Dem Verfasser ist es gelungen, das Jodid zu gewinnen, und betrat derselbe den Weg der directen Herstellung aus den Elementen. Dabei setzen sich indessen der Bildung desselben noch erheblichere Schwierigkeiten, als bei der Darstellung des wasserfreien Bromids, entgegen. Dieselben beruhen darin, dass das Jodid durch den Sauerstoff der Luft so leicht zersetzt wird, wie dieses bezüglich des

[1]) Gmelin, Handb. d. anorgan. Chem.

Jodaluminiums von R. Weber betont wurde, dessen Dampf an der Luft brennbar ist.

Der Weg zur Herstellung des Jodids besteht wesentlich darin, dass wiederum stückförmiges Magnesium in eine vertical befestigte, sehr schwer schmelzbare Glasröhre stark erhitzt und dann mit kleinen Portionen von Jod nach und nach beworfen wird. Die Reaction erfolgt erst beim Schmelzen des metallischen Magnesiums, vollzieht sich dann aber mit brillanter Feuererscheinung und unter so heftiger Reaction, dass leicht ein Theil der Verbindung aus dem Rohr herausgeschleudert wird.

Sehr leicht erfolgt die Oxydation des gebildeten Jodmagnesiums, und es ist deswegen nothwendig, das Rohr oben mit einem kleinen Glasstöpsel möglichst dicht zu verschliessen.

Das so gebildete Jodmagnesium sinkt zu Boden und trägt das geschmolzene Metall. Die auf diese Weise stets frei gehaltene Metallfläche ermöglicht den Bildungsprocess. Auch hier findet bei der sehr hoch sich steigernden Temperatur eine Einwirkung des Metalles auf das Glas statt, wobei sehr leicht Silicium reducirt und dem Jodid beigemengt wird.

Das Jodmagnesium ist dem Brom- und Chlormagnesium äusserlich ähnlich, bildet nämlich fettglänzende, blätterige Krystalle, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Bromids und Chlorids. In reinem Zustande ist es schneeweiss; allein schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst in zugeschmolzenen Röhren wirkt der Sauerstoff zersetzend ein, so dass das Jod ausgeschieden wird. Im Wasser wird es, wie das Chlorid und Bromid, unter Zischen und Erwärmen zu Hydrat gelöst; in Alkohol, Aether und Holzgeist ist es wie diese Salze löslich.

Zur Analyse des Jodids wurde der oben für das Bromid beschriebene Weg eingeschlagen. Es wurden beide Bestandtheile direct ermittelt, und folgende Zahlenwerthe erhalten:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
1,4340	2,4075	0,5590	90,72	8,42
1,1395	1,9065	0,4630	90,41	8,79
1,4210	2,3750	0,6115	90,32	9,30
0,9695	1,6260	0,4140	90,61	9,23

Im Mittel:
90,51 % Jod
8,93 „ Magnesium

99,44 %

Diese Zahlen führen zu der Formel MgJ_2, welcher folgende Procentzahlen entsprechen:

J	91,36
Mg	8,64
	100,00

Auch für das Jodmagnesium wurde, gleichwie es beim Brommagnesium geschehen, versucht, dasselbe nach der für die Darstellung des wasserfreien Chlorids angewendeten Methode zu erhalten. Dieser Versuch gelang. Es wurde nämlich mit überschüssigem Jodammonium vermischtes Ammoniumdoppelsalz erhitzt, welches von dem Verfasser dargestellt und unten näher beschrieben ist. Dasselbe wurde in eine knieförmig gebogene Glasröhre gebracht. Nachdem durch vorsichtiges Erwärmen das gebundene Krystallwasser entfernt war, wurde die Temperatur bis zur Zersetzung des Doppelsalzes gesteigert. Dann entweicht nach und nach das Ammoniaksalz, und es verbleibt schliesslich das Jodid, welches nun zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die zu einem Produkte erstarrt, welches alle Eigenschaften des auf directem Wege dargestellten Jodids besitzt.

Endlich soll auch hier noch ein Weg der Darstellung des Jodmagnesiums erwähnt werden, welcher bereits für die Gewinnung des Bromids beschrieben ist. Durch Zusammenschmelzen des wasserfreien Chlorids mit Jodammonium ist durch Wechselzersetzung das Jodid von dem Verfasser erhalten worden. Dasselbe bleibt als klare, schnell krystallinisch erstarrende Flüssigkeit in dem erwärmten Schenkel des zur Darstellung verwendeten gebogenen Glasrohres zurück, während Salmiak sich verflüchtigt.

Brommagnesiumhydrat.

Das Vorkommen dieses Körpers in der Natur, sein Vorhandensein in Salzsoolen und im Seewasser ist eine längst bekannte Thatsache. Von verschiedenen Forschern ist die Isolirung dieses Salzes angestrebt, und es finden sich verschiedene Angaben über seine Constitution und Eigenschaften.

Löwig bezeichnet ihn als einen in Wasser leicht löslichen Körper.

Serullas fügt hinzu, dass es schnell an der Luft zerfliesst.

F. Klein[1]) erhielt ihn durch Neutralisation der aus 12,5 Thln. Brom und 1 Thl. Phosphor entstandenen sauren Flüssigkeit durch Magnesia alba.

Rammelsberg[2]), welcher den Körper durch Lösen von Magnesia alba in Bromwasserstoffsäure erhalten hat, giebt folgende Zusammensetzung an: $MgBr_2 + 6aq$.

Balard erwähnt Krystalle, welche an der Luft zerfliessen und in Bromwasserstoffsäure und Magnesia zerfallen.

Der Verfasser hat nun, um diesen Körper darzustellen, flüssiges Brom, pulverförmiges Magnesium und Wasser auf einander einwirken lassen. Die Reaction findet unter heftiger Wärmeentwickelung statt; Wasserstoff und Bromdampf werden ausgestossen, es bildet sich Brommagnesiumhydrat, und zu Boden fällt ein basisches Salz, welches unter dem Mikroskop durchweg krystallinisch sich zeigt. Zugleich ist dieses Salz durch einen hierbei entstehenden weiteren Körper grünlich gelb gefärbt (unterbromigsaure Magnesia).

Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, dass das basische Salz durch vorsichtiges Digeriren auf dem Wasserbade von schneeweisser Farbe erhalten werden kann.

Wird zu der erhaltenen Lauge Bromwasserstoffsäure gesetzt, so wird Brom in grösseren Mengen frei. Das Auftreten des Broms erklärt sich aus der gleichzeitigen Bildung von unterbromigsaurer Magnesia, welche durch Bromwasserstoffsäure eine Zersetzung nach Analogie des Chlorkalks

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 238.

[2]) Pogg. Ann. 55, 239.

des Brom dunkelbraun färbt.

Das Brommagnesiumhydrat krystallisirt in schönen, farblosen, vollkommen durchsichtigen, grossen, prismatischen Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser, schmilzt in seinem Krystallwasser und zerfliesst sehr schnell an der Luft.

Analysen des Brommagnesiumhydrats:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
1,5345	1,9710	54,65
2,1580	2,7785	54,78

Substanz.	Phosphors. Magnesia.	Magnes. in Proc.
1,515	0,616	8,78
1,209	0,479	7,42
1,763	0,606	8,56
2,016	0,709	7,60

Im Mittel:

54,71 %	Brom
8,09 „	Magnesium
37,20 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen entsprechen der Verbindung: $MgBr_2 + 6H_2O$, welche enthält:

Br	54,6 %
Mg	8,1 „
H_2O	37,3 „
	100,0

Jodmagnesiumhydrat.

Ueber dieses Salz findet sich eine Angabe von Wanklyn u. Chapman[1]); dieselben bemerken, dass weingeistiges, sowie ätherisches Jod Magnesium in der Wärme nur sehr langsam angreift.

Das gewässerte Jodmagnesium krystallisirt schwierig, zerfliesst an der Luft und wird beim Erhitzen unter Verlust von Jodwasserstoffsäure zu Magnesia. Ueber die Zusammensetzung des Körpers enthält die Literatur keine Angaben.

Das Jodmagnesiumhydrat wurde in ähnlicher Weise wie

[1]) Journ. chem. soc. [2] 4, 141. — Jahresber. d. Chem. 1866, S. 169.

das Brommagnesiumhydrat dargestellt. Freies Jod wurde zur Einwirkung auf pulverförmiges Magnesium und Wasser gebracht. Bei Gegenwart von wenig Wasser ist die Reaction, gleich wie bei der Darstellung des Brommagnesiumhydrats eine überaus heftige. Die Masse erhitzt sich, Joddampf entweicht, und eine starke Wasserstoffentwickelung findet statt. Durch Hinzufügen von Wasser kann die Heftigkeit der Reaction gemindert werden.

Durch Digeriren auf dem Wasserbade wird dann der Process vollendet. Auch bei dieser Darstellung fällt ein braun gefärbter Körper zu Boden, der wie beim Brommagnesium aus einem Gemische besteht. Das basische Salz ist gefärbt durch den braunen Körper (unterjodigsaure Magnesia).

Die von den am Boden sich absetzenden Salzen filtrirte Lösung zeigt analoge Eigenschaften mit der Lösung des Brommagnesiumhydrats. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure wird Jod frei gemacht.

Die Lauge wurde über Schwefelsäure eingedampft. Dieselbe färbt sich dunkelbraun und überzieht sich, sobald sie die erforderte Consistenz erlangt hat, mit einer Krystallhaut. Die Krystallisation schreitet nun sehr schnell fort. Das Salz krystallisirt in breiten, prismatischen, farblosen Nadeln, verwittert über Schwefelsäure wie Brommagnesiumhydrat und zerfliesst an der Luft.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass aus der Lösung einer gewogenen Quantität das Jod als Jodsilber, das Magnesium als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt wurde.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
2,352	2,580	0,621	59,27	5,70
1,439	1,574	0,389	59,11	5,80
1,956	2,130	0,515	58,84	5,13

Im Mittel:

59,07 % Jod
5,54 „ Magnesium
35,39 „ Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %

Diese Zahlen führen zu der Formel: $MgJ_2 + 8H_2O$, welcher folgende Procente entsprechen:

J	59,77 %
Mg	5,58 „
H_2O	34,65 „
	100,00

Brommagnesium-Bromkalium.

Dieses Salz beschreibt Löwig[1]) als in geraden rhombischen Säulen krystallisirend, von bitterem Geschmack, dem Borax ähnlich, und als leicht löslich im Wasser. Er giebt die Zusammensetzung wie folgt an:

$$2(KBr)MgBr_2 6aq.$$

Dieser Körper, dessen einzelne Bestandtheile denen des Karnallit analog sind, in welchem das Brom die Stelle des Chlors vertritt, liess die Vermuthung aufkommen, dass eine zweite Reihe von Salzen existire, welche eine dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung zeigt. Die Versuche wurden nach dieser Richtung hin auf das Sorgfältigste ausgeführt.

Eine Lösung wurde von Brommagnesiumhydrat hergestellt, deren Gehalt an Brommagnesium bekannt war. In diese concentrirte Lösung wurde eine bestimmte Quantität Bromkalium eingebracht, welche dem Bromkaliumgehalt in dem von Löwig hergestellten Salze entsprach. Das Bromkalium löste sich in der Lauge langsam auf. Die Lösung wurde hierauf über Schwefelsäure eingedunstet, und es krystallisirte nach einiger Zeit Bromkalium heraus, in welchem nur ein Gehalt von 2 % Brommagnesium nachgewiesen werden konnte. Der Krystallisationsprocess wurde langsam fortgesetzt, und nach kurzer Zeit wurde ein weiteres Salz erhalten, welches Brommagnesium in grösserer Menge enthielt, jedoch einer einfachen atomistischen Zusammensetzung nicht entsprach. Erst nachdem auch dieses entfernt war, krystallisirte ein Körper aus dem Gemische der beiden Salze, welcher die dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung zeigte.

---

[1]) Repert. **29**, 261.

Diese Versuche wurden unter verschiedenen Modalitäten wiederholt, und zeigte es sich hierbei, dass nur bei langsamer Leitung des Processes eine grössere Menge des Körpers erhalten werden konnte. Sobald bei höherer Temperatur krystallisirt wurde, bestand stets der grösste Theil des erhaltenen Produktes aus einem Gemenge von Bromkalium und Brommagnesium, welches stets Bromkalium im Ueberschusse enthielt.

Das Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser und zeigt den, den Magnesiasalzen eigenthümlichen bitteren Geschmack.

Analysen:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
2,1265	2,7915	55,85
1,9050	2,4990	55,81
2,0160	2,6175	55,24

Substanz.	Magnesium.	Magnesium in Proc.
1,905	0,495	5,62
2,016	0,525	5,63
1,746	0,165	5,67

Substanz.	Schwefels. Kalium.	Kalium in Proc.
1,746	0,37	9,51
1,920	0,411	9,59
1,891	0,400	9,48

Im Mittel:

55,63 %	Brom
5,64 „	Magnesium
9,52 „	Kalium
29,21 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen entsprechen der Verbindung: $KBr + MgBr_2 + 6H_2O$, welche enthält:

Br	58,44 %
Mg	5,83 „
K	9,53 „
H_2O	26,20 „
	100,00 %

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass, obgleich das Kalium und das Magnesium mit der berechneten Zu-

sammensetzung des Salzes übereinstimmen, der ermittelte Bromgehalt doch um ca. 2% hinter der berechneten Brommenge zurückbleibt. Der Verfasser glaubte es hier mit einem nicht chlorfreien Brom zu thun zu haben und destillirte deshalb, um diesen Uebelstand zu beseitigen, das für die weitere Darstellung verwendete Brom vorher über Bromkalium. Dieses auf dem angegebenen Wege dargestellte Brom ergab indessen keine günstigen Resultate; vielmehr blieb der fehlende Bromgehalt constant. Um diese eigenartige Erscheinung, welche sich bei den weiter unten beschriebenen Doppelsalzen wiederholte, aufzuklären, wurde Karnallit aus seiner Mutterlauge genommen, vorsichtig abgetrocknet und die Anayse nach der für das Bromsalz verwendeten Methode ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

Substanz.	Chlorsilber.	Chlor in Proc.
1,155	1,6955	36,31

Also auch hier zeigte sich ein Verlust von circa 2% Chlor.

Es ist hiernach zweifellos wohl der fehlende Bromgehalt nur auf anhaftende, von den leicht zersetzlichen Salzen schwer zu trennende Mutterlauge zurückzuführen.

Nach einer solchen Correction entsprechen also die gefundenen Zahlen auf das genaueste einem Salz, welches analog dem Karnallit zusammengesetzt ist.

Die oben angeführten Schwierigkeiten der Erzielung von Krystallen, die aus jenem unvermischten Doppelsalze bestehen, die Nothwendigkeit eines Ueberschusses von Brommagnesium in der Lauge, aus der sie sich bilden, sind, wie schon geschildert, für das Bromdoppelsalz vorhanden. Für das Chlordoppelsalz (Karnallit) sind sie durch die Erfahrungen der Grossindustrie (Stassfurt) bestätigt worden. Bei Berücksichtigung dieser Umstände gelang es dem Verfasser, zu jenem, dem Karnallit analogen Doppelsalz zu gelangen, dessen Zusammensetzung von dem von Löwig bereiteten verschieden ist.

Es dürfte sich diese Abweichung dadurch erklären, dass dem Löwig'schen Salze freies Bromkalium beigemischt war,

welches so leicht bei einem Mangel an Brommagnesium in der Lauge jenem Doppelsalze sich beigesellt.

Bromammonium-Brommagnesium.

Das Salz wurde aus dem Gemisch beider Körper in ähnlicher Weise, wie das soeben beschriebene Bromkalium-Brommagnesium erhalten. In eine concentrirte Lösung von Brommagnesium wurde Bromammonium gebracht, und zwar so, dass wiederum Brommagnesium im Ueberschusse blieb. Das Bromammonium löste sich leicht auf, und wurde nun das Gemisch der Salze über Schwefelsäure zum langsamen Verdunsten gebracht. Trotzdem ein bedeutender Ueberschuss von Brommagnesium vorgesehen war, konnte doch anfangs keine homogene Verbindung, sondern nur ein krystallisirter Körper erhalten werden, welcher zwar Bromammonium in grossen Mengen enthielt, sich jedoch als Gemenge erwies. Erst nach wiederholter Entfernung dieses Produktes wurde ein Salz erhalten, welches der chemischen Zusammensetzung des Karnallits entsprach. Nach verschiedenen sorgfältigen Wiederholungen dieser Versuche wurden stets die gleichen Resultate erzielt.

An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass das Kaliumdoppelsalz, um krystallisiren zu können, noch einen weit grösseren Ueberschuss an Brommagnesium erfordert, wie das Ammoniumdoppelsalz. Also auch hier konnte kein Körper erhalten werden, welcher dem von Löwig dargestellten Doppelsalz entspricht.

Das Salz krystallisirt in Säulen, ist von kühlend bitterem Geschmack und zeigt durchaus dem Kalidoppelsalz verwandte Eigenschaften.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
2,318	3,1850	58,46
2,063	2,8485	58,75
2,694	3,7160	58,69

Substanz.	Phosphors. Magnes.	Magnes. in Proc.
2,0630	0,5720	5,99
2,1515	0,5910	5,93
1,1955	0,3295	5,95

Substanz.	Platin.	Ammonium in Proc.
1,8210	0,4840	4,83
2,7870	0,7585	4,94
1,9905	0,5120	4,67

Im Mittel:

58,63 %	Brom
5,95 „	Magnesium
4,81 „	Ammonium
30,61 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen führen zu der Verbindung: $MgBr_2 + NH_4Br + 6H_2O$, welche enthält:

Br	61,58 %
Mg	6,15 „
NH_4	4,61 „
H_2O	27,69 „
	99,98 %

Auch hier ist der Verlust an Brom wohl ohne Zweifel in dem Gehalt der schwer von dem Salz zu trennenden Mutterlauge zu suchen.

Jodmagnesium-Jodkalium.

Von dem Verfasser wurde versucht, Verbindungen darzustellen, in denen das Chlor resp. Brom durch Jod ersetzt ist, und auch dieses ist ermöglicht. Die Reihe dieser Körper ist aber schwieriger zu erhalten, sie krystallisiren schwer. Es lassen jedoch die gefundenen Zahlenwerthe keinen Zweifel über die dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung aufkommen.

Um das Kaliumdoppelsalz zu erhalten, wurde in der bei Gelegenheit der Darstellung des Bromdoppelsalzes beschriebenen Weise Jodmagnesiumhydrat hergestellt, und ein Gemisch dieses Salzes mit Jodkalium, Jodmagnesium im Ueberschuss, dem Krystallisationsprocess über Schwefelsäure ausgesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen krystallinischen Produkte zeigten sich anfangs als Gemenge; nach deren Entfernung krystallisirte das Doppelsalz, und es blieb endlich reines Jodmagnesium zurück, welches sich scharf, schon durch seine Krystallform, von dem Doppelsalz unterscheidet.

Das Jodmagnesium-Jodkalium krystallisirt in Säulen, besitzt einen kühlend bitteren Geschmack, schmilzt in seinem Krystallwasser, löst sich leicht in Wasser und zerfliesst an der Luft.

Die Analyse, welche nach der bekannten Methode ausgeführt wurde (das Kalium wurde als schwefelsaures Kalium bestimmt) ergab folgende Zahlenwerthe:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
1,3755	1,7330	0,2590	68,04	4,07
1,6565	2,082	0,320	67,92	4,17
2,2920	2,877	0,444	67,83	4,18

Substanz.	Schwefels. Kalium.	Kalium in Proc.
1,5445	0,2550	7,40
1,3255	0,2165	7,3

Im Mittel:

67,93 %	Jod
4,14 „	Magnesium
7,35 „	Kalium
20,58 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel: $KJ + MgJ_2 + 6H_2O$, welcher folgende Procente entsprechen:

J	69,02 %
Mg	4,52 „
K	7,06 „
H_2O	19,56 „
	100,16 %

Jodammonium-Jodmagnesium.

Dieses Salz beschliesst die Reihe der von dem Verfasser dargestellten Doppelsalze. Es zeigt die vorausgesetzte Zusammensetzung und lässt sich auch nach der bereits mehrfach erwähnten Methode darstellen.

Ein Gemisch von Jodmagnesiumhydrat und Jodammonium wurde über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die erhaltenen Resultate entsprachen den Voraussetzungen.

Als Anfangsprodukt krystallisirte ein Gemenge von Jodammonium und Jodmagnesium mit überschüssigem Jod-

ammonium, nach dessen Entfernung das Doppelsalz in gut ausgebildeten Krystallen und endlich das freie Jodmagnesiumhydrat. Leicht lässt sich beobachten, wann die letzten Reste des Jodammoniums sich mit Jodmagnesium zum Doppelsalz vereinigt haben. Das in der Lauge vorhandene Doppelsalz lässt das Jodmagnesium nur sehr langsam zur Krystallisation gelangen. Erst nach Entfernung des Doppelsalzes überzieht sich die Mutterlauge sehr schnell mit einer Krystallhaut, unter welcher die Krystallisation des Jodmagnesiumhydrats dann mit grosser Schnelligkeit vor sich geht. Das erhaltene Doppelsalz krystallisirt in Prismen, ist von bitterem Geschmack, zerfliesst an der Luft, schmilzt in Krystallwasser.

Analyse:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
0,8695	1,1285	0,1775	70,18	4,41
1,3180	1,7030	0,2800	69,82	4,59
1,8245	2,3590	0,3890	69,87	4,06

Im Mittel:

69,95 %	Jod
4,35 „	Magnesium
3,39 „	Ammonium (berechnet)
22,31 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen führen zu der Verbindung: $NH_4J + MgJ_2 + 6H_2O$, welche enthält:

J	71,75 %
Mg	4,52 „
NH_4	3,39 „
H_2O	20,33 „
	99,99 %

Durch die Analyse konnte das Ammonium nicht direct bestimmt werden, weil bei einer Fällung mit Platin sich Jodplatin ausscheidet.

Der Verfasser glaubte um so mehr von einer directen Bestimmung absehen zu können, als die gefundenen Zahlenwerthe auf das Bestimmteste eine Zusammensetzung erkennen lassen, welche sich so oft wiederholt hat und der atomisti-

schen Zusammensetzung des in der Natur vorkommenden Karnallits entspricht.

Die drei Halogensalze des Magnesiums, welche in ihrem Grundcharakter so hervorstechende Analogien zeigen, geben zugleich ein recht anschauliches Bild des verschiedenen Verhaltens der Halogene in ihren Verbindungen, zeigen die Abweichungen, welche durch die verschieden grosse Affinität der Halogene zu metallischen Radicalen bedingt sind. Es zeigt sich diese Gesetzmässigkeit nicht allein bei den einfachen Verbindungen, sondern auch bei den Hydraten und Doppelsalzen.

Was zunächst die einfachen Körper betrifft, so sind alle drei ziemlich schwer schmelzbar, und bilden nach dem Erstarren blättrige Krystallaggregate, welche in frischem Zustande täuschend ähnlich unter einander sind. Auch ihr Verhalten zu Wasser ist das gleiche; aber verschieden ihr Verhalten an der Luft und bei erhöhter Temperatur. Das Chlorid zersetzt sich nur langsam selbst in der Schmelzhitze, wogegen das Bromid schon bei seinem Schmelzpunkt Brom gegen Sauerstoff austauscht, und das Jodid äusserst leicht eine Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur erfährt. Die geringen Mengen Sauerstoff, welche letzteres Präparat in zugeschmolzenen Röhren umgeben, färben dasselbe oberflächlich braun. Die Hydrate haben denselben Grundcharakter.

Alle die Doppelsalze entstehen in der gleichen Weise, scheiden rein sich in gleicher Art nur dann ab, wenn das Magnesiumsalz namhaft vorwaltet.

Auch hier tritt die Zersetzlichkeit durch den Sauerstoff der Luft, der sich bei fabrikmässiger Verarbeitung der Stassfurter Salze durch Bräunung der Bromsalzlaugen ankündigt, ganz entschieden hervor.

Der Nachweis der Existenz des beschriebenen Bromdoppelsalzes dürfte es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieses dem Karnallit analog zusammengesetzte Salz, der Träger des Broms in dem mächtigen Stassfurter Abraumsalzlager ist, welches ja das Material für die zur Grossindustrie ausgebildete Bromgewinnung jenes Fabrikdistrictes abgiebt.

Ueber die Constitution der basischen Salze, des Brom- und Jodmagnesiums, sowie über die bei dieser Gelegenheit erhaltenen gelbgrün und braun gefärbten Körper (unterbromigsaure resp. unterjodigsaure Magnesia) behält sich der Verfasser weitere Mittheilungen vor.

Die Gelegenheit zur Ausführung dieser Untersuchung gewährte mir Herr Professor Dr. R. Weber, wofür ich mich zu besonderem Dank verpflichtet fühle.

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

IV.

Wislicenus' kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.

Wislicenus hat vor zwei Jahren in einer Rectoratsrede öffentlich zu Gunsten der Realschulen, resp. Realgymnasien das Wort genommen, und gegenüber den Erfahrungen von A. W. Hofmann und anderen Gelehrten behauptet, dass die von jenen Anstalten gegebene Ausrüstung für die Universität „nicht schlechter" sei, als die vorwiegend durch die humanistischen Schulen gewährte Geistesentwickelung, dass nach seinen Erfahrungen die Schüler der humanistischen Gymnasien im Gebrauch der deutschen Sprache denen der Realschulen nachstehen, und dass die gewesenen Gymnasiasten, wie er aus den Ergebnissen der Promotionen in Würzburg schliesst, hinsichtlich ihrer Leistungen und Leistungsfähigkeit hinter den aus den Realschulen Hervorgegangenen zurückstehen.

Ich will hier nicht auf diese paradoxen Behauptungen, auch nicht auf die Frage eingehen, ob die Gründe, welche Wislicenus für seine Meinungen und angeblichen Erfahrungen anführt, stichhaltig, ob sie nicht vielleicht auch durch den Umstand ein wenig beeinflusst sind, dass ihm selbst die

allgemeine Gymnasialbildung abgeht, ich will nur untersuchen, ob Wislicenus in dieser Sache ein competentes Urtheil hat, ob er selbst den Grad der allgemeinen Bildung besitzt, um über die Güte deutscher Aufsätze und Abhandlungen in sprachlicher Hinsicht zu urtheilen, und ob er auf der Höhe der wissenschaftlichen, speciell der chemischen Bildung steht, welche durchaus nöthig ist, um die Befähigung und Leistungen angehender Chemiker, wie der Chemiker überhaupt' richtig zu beurtheilen.

Wislicenus selbst scheint der Meinung zu sein, dass diese Frage über allem Zweifel stehe. Sehen wir, ob diese von Selbstgefühl zeugende Selbsteinschätzung seines wissenschaftlichen Vermögens unanfechtbar ist.

Da bisher Niemand gegen Wislicenus' Behauptungen über die Leistungen der Realschulen das Wort ergriffen hat, so will ich mich der unerquicklichen Aufgabe unterziehen, jene Frage in Untersuchung zu nehmen.

Die Schriften des Chemikers sind ein vortrefflicher Maassstab, seine wissenschaftliche Befähigung zu beurtheilen und die Höhe zu taxiren, welche er als Mann von allgemeiner Bildung und als Gelehrter in der chemischen Welt einzunehmen beanspruchen darf; am besten aber kann derselbe durch Abfassung eines den Vorlesungen zu Grunde zu legenden, kurzen Lehrbuchs zeigen, wess Geistes Kind er ist, ob er versteht, klar und verständlich vorzutragen, das Wichtige von dem Unwichtigen, Nebensächlichen, zu trennen, ersteres zu sichten, ob er logisch denkt, und das Gedachte deutlich auszusprechen, mit Vermeidung überflüssiger Worte logisch zu entwickeln vermag, ob er in der Art der Darstellung Takt und Geschmack besitzt, und ob er eigene Gedanken, selbständiges Urtheil hat.

Es wird mir schwer, hier auszusprechen, dass es dem Lehrbuche von Wislicenus an dem Allen vollständig gebricht, dass es den billigsten Anforderungen nicht entspricht. — Dieser Vorwurf wiegt um so schwerer, als Wislicenus in dem Lehrbuche von Strecker, dessen Neubearbeitung seine Aufgabe sein sollte, ein vortreffliches Vorbild hatte.

Unleugbar steht die letzte Auflage des Strecker'schen Lehrbuchs der organischen Chemie an Gehalt hinter den früheren Auflagen zurück, weil er, der sonst klare, selbstständig denkende Forscher, wohl in Folge körperlichen Leidens, den aufdringlichen Lehren der sogen. Strukturchemie nicht genug Widerstand zu leisten vermochte; aber immerhin behielt das Werk von seinem Werthe genug, um mit Beiseitelassung der Verirrungen nachgeahmt zu werden.

Wislicenus hat die Aufgabe, Strecker's Lehrbuch neu zu bearbeiten, im entgegengesetzten Sinne gelöst. Er hat die Mängel beibehalten, sogar in ungebührlicher Weise vermehrt, und das Gute ausgemerzt, weshalb sein Lehrbuch eine Carricatur der Strecker'schen Arbeit genannt worden ist.

Gleich die Vorrede bereitet den Leser auf das vor, was er von dem Werke zu erwarten hat. Das Ganze strotzt von Unklarheit und Verworrenheit der Begriffe, von Geschmacklosigkeit der Darstellung, von Mangel an Logik und stilistischer Bildung des Autors und beweist gänzliches Verkennen der Aufgaben, welche der Verfasser eines solchen Lehrbuchs zu erfüllen hat.

Ein kurzes chemisches Lehrbuch ist für den Lernenden, und zwar für den Anfänger in der Chemie bestimmt, seine Bestimmung ist die, den Anfänger zunächst mit dem thatsächlichen Material bekannt zu machen, dasselbe in leicht fasslicher Form — nicht nach Classificationsschemen, eingezwängt in die Fesseln trockner Systematik — darzustellen, und dann den natürlichen Zusammenhang zu entwickeln, in welchem die organischen Verbindungen unter sich und besonders zu den, meist einfacher zusammengesetzten, anorganischen Verbindungen stehen, wovon sie selbst mehr oder weniger einfache Abkömmlinge sind.

Ein solches kurzes Lehrbuch soll, es muss, wenn es seinen Zweck nicht verfehlt, — entgegen der Vorstellung von Wislicenus — ein elementarer Leitfaden sein; aber der leitende Faden muss mit wissenschaftlichem Geiste, nicht blos mechanisch eingewebt sein.

Hören wir, wie Wislicenus in seiner Vorrede sich darüber ausspricht:

„*Ein wissenschaftliches Lehrbuch, welches weder elemen-*
„*tarer Leitfaden noch auch gelehrtes Handbuch sein soll,*
„*wird in der Art seiner Anlage und Ausführung von zwei*
„*leitenden Gesichtspunkten bestimmt; nämlich einmal von dem*
„*inneren Wesen des Gegenstandes auf der grade erreichten*
„*Höhe seiner wissenschaftlichen Entwickelung, anderseits aber*
„*auch von den Interessen und Bedürfnissen derjenigen, für*
„*welche es zunächst bestimmt ist.*“

Vorstehender Passus fordert zu mancherlei Bemerkungen und Einwänden heraus. Da steht zunächst: „Ein wissenschaftliches Lehrbuch wird in der Art seiner Anlage und Ausführung von zwei leitenden Gesichtspunkten bestimmt.“

Der Schreiber jener Worte, in Handhabung der Sprache zum correcten und präcisen Gedanken-Ausdruck ungeübt, ist sichtlich in Verlegenheit gewesen, wie er das Gedachte in die richtigen Worte kleiden sollte. Er hat offenbar sagen wollen: der Autor eines wissenschaftlichen Lehrbuchs hat bezüglich der Anlage und Ausführung desselben zweierlei zu berücksichtigen. — Das ist wenigstens deutlich und leicht verständlich.

Ein Lehrbuch etc. hat bezüglich der Art (was heisst hier Art?) seiner Anlage ... zwei Gesichtspunkte in's Auge zu fassen, hat keinen Sinn.

Jene zwei Gesichtspunkte sind nach Wislicenus: „das innere Wesen des Gegenstandes auf der gerade erreichten Höhe seiner wissenschaftlichen Entwickelung etc.“

Das ist noch mehr als unverständlich. Wer darf dem Gebildeten zumuthen, einen Sinn aus den Worten herauszulesen:

Ein wissenschaftliches Lehrbuch wird (in der Art seiner Anlage) von dem inneren Wesen des Gegenstandes . . . als leitendem Gesichtspunkt bestimmt!!

Dass Wislicenus' zwei leitende Gesichtspunkte, von denen er redet, nichts taugen, räumt er selbst ein mit den unmittelbar folgenden Worten: „Daraus aber ergeben

sich naturgemäss gewisse Inconsequenzen und Ungleichartigkeiten in der Behandlung des Stoffes."

Ebenso nichtssagend und unverständlich sind folgende andere Sätze der Vorrede:

„In der Schreibweise der aufgelösten Constitutionsformeln wurde mit vollem Bewusstsein (! H. K.) *das Haften an einem gewählten Schema möglichst vermieden, so dass die Anordnung dieser Formeln oft in verschiedener Weise — selbst bei einer und derselben Verbindung — vorgenommen wurde."* [1]) — Ferner:

„Jede Schematisirung bringt die Gefahr mit sich, an die Stelle einer Idee ein bald erstarrendes sinnliches Bild zu setzen." — Ein bald erstarrendes sinnliches Bild! (Was heisst das? H. K.) — Ferner:

„Dieser Bilder können wir zwar nicht entbehren, müssen uns aber in ihrer wechselnden Gestaltung den hinter ihnen liegenden Begriff möglichst rein, und da wir in ihm nur im Vergleiche zu älteren Anschauungen relative — nicht absolute — Wahrheit haben, möglichst beweglich erhalten."

Um Himmels willen hören Sie auf, mir wird übel! rief mir mein Freund zu, als ich ihm das vorlas. — Ein Anderer, mit gestählteren Nerven, äusserte:

„Das klinget ganz schön,
„Ist aber nicht zu verstehn."

Diese Vorrede giebt dem Leser einen Vorgeschmack von dem, was das Buch selbst bringt. Die Befürchtung, darin recht Schlimmes zu finden, wird durch den Thatbestand weit übertroffen.

Wislicenus scheint sich berufen zu fühlen, Reformator der chemischen Nomenclatur zu werden resp. zu sein. Er ist in dieser Beziehung mit grosser Willkür verfahren, nicht nur dadurch, dass er gute, längst eingebürgerte Namen corrumpirt und andere an deren Stelle gesetzt hat, er hat sie auch falsch gebraucht, und Dingen beigelegt, für welche wir längst andere gute Bezeichnungen besitzen. So nennt er das

[1]) Welches Deutsch! — Der Autor hat augenscheinlich für das, was er sagen wollte, wieder die rechten Worte nicht finden können. — Dasselbe gilt von dem gleich darauf folgenden Satze.

Kohlenoxyd (Carbonyl) durchweg „Carboxyl“, ohne diese Abweichung vom Gebräuchlichen zu motiviren, und was wir gewohnt sind, „Carboxyl“ zu nennen: COOH, heisst Wislicenus (S. 522): „**Carboxylhydratgruppe.**“

Daneben hat er eine grosse Zahl von Namen neu erfunden, welche selbst dem Chemiker von Fach unverständlich, ohne besonderes Lexikon überhaupt nicht zu verstehen sind [1]); viele derselben, wie Dicarbonidkern, tricarbonidische Radicale, Doppelalkoholsäure, Phenolsäuren, Phosphorpentachlorür, hexacarbonidische Ketone, Selbstverseifung u. a. m. sind so barok, dass sie selbst bei den modernen Chemikern, welche sonst so gern Alles, was aus jenem Lager kommt, nachäffen [2]), keine Nachahmung gefunden haben, die schlimmste Verurtheilung, welche Wislicenus' Bestrebungen, unsere chemische Nomenclatur zu reformiren, erhalten konnte.

Eins der lehrreichsten Capitel des Buches, „rationelle Formeln und organische Radikale“ überschrieben, steht S. 39—43, lehrreich für den Historiker, welcher den Niedergang der Strukturchemie verfolgt, zugleich tief beschämend für Wislicenus und für die den chemischen Boden auf gleiche Weise, wie er, verackernden Strukturchemiker. Welche Früchte lassen sich auch von einem Acker

---

[1]) Ich habe deshalb unlängst (Seite 76) den Herren Wislicenus und Baeyer, welcher in dieser Hinsicht mit ersterem concurrirt, gerathen, sie möchten sich zur Herausgabe eines Wörterbuchs für moderne Chemie zusammenthun, um den anderen Chemikern das Verständniss ihrer Schriften zu ermöglichen.

[2]) Wie gern, wie begierig selbst das Absurde, was von einem modernen Chemiker in die Welt geschickt ist, ohne eigenes Urtheil aufgenommen und nachgesprochen wird, dafür liefert die Abhandlung von Friedländer und Weinberg, welche in den Berliner Berichten **1882**, S. 2103 der von A. Baeyer und Oeconomides unmittelbar folgt, Beweis.

Baeyer hat daselbst den Mangel an klaren, chemischen Begriffen durch Gebrauch zweier nichtssagender Worte: „Lactam, Lactim“ zu verdecken versucht, was von dem verständig denkenden Chemiker belacht wird. — Das hat aber zwei Schüler von Baeyer, jene Herren Friedländer und Weinberg, nicht abgehalten, diese ganz unverständlichen Worte ohne Ueberlegung gleich auch zu gebrauchen.

ernten, welcher mit Unverstand gepflügt, ungedüngt mit Disteln statt mit Weizen besäet ist.

Auf der citirten Seite 39 ist zunächst zu lesen: „*die atomistische Molecularformel*[1]) *einer organischen Verbindung giebt lediglich an, welche Elemente, und in welcher Atomzahl ein jedes in dem Moleküle enthalten sind, ohne über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome irgend etwas auszusagen.*“

Diese letzten Worte: „ohne über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome irgend etwas auszusagen“, sind dazu angethan, den Leser, hier den noch unerfahrenen jungen Chemiker, welcher lernen will, glauben zu machen, man sei im Stande, über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome etwas zu wissen.

Ich gehöre auch zu den Lehrern der chemischen Jugend, und wende mich, von dem Drange erfüllt, eben so viel zu wissen wie Sie, Herr Wislicenus, um solches auch mit gutem Gewissen lehren zu können, an Sie mit der Bitte, mir zu sagen, ob Sie die Reihenfolge der Atome in einer chemischen Verbindung, das heisst doch wohl nichts Anderes als die Reihe, in welcher sie im Molekül aufeinander folgen, mit leiblichem Auge, bewaffnet oder unbewaffnet, wahrzunehmen wirklich befähigt sind?

Sie werden mir antworten: die Atome lassen sich mit

---

[1]) Dieses eine Wort genügt, um zu lernen, mit welchem Materiale Wislicenus ackert. Ihm ist, wie Kekulé und Baeyer, das Nebensächliche, nöthigenfalls Entbehrliche in der Chemie, die Formel, das Wichtigste. Formeln suchen, Formeln auswählen, Formeln à la Regenschirm symmetrisch malen, ist jenen Herren Hauptaufgabe der Chemie; und was bedeuten die Formeln, was sollen sie leisten? Das wird nicht laut gesagt, aber alle Welt weiss es; sie sollen den Mangel an chemischen Gedanken, die mangelnde Fähigkeit, solche klar und logisch zu entwickeln, verdecken. Eben weil den Structurchemikern die Gedanken fehlen, vermögen sie das, was ihnen dunkel vorschwebt, nicht in verständliche Worte zu kleiden. Sie möchten gern Waizen säen, aber es fehlt ihnen dazu der Samen. Um aber doch etwas auf ihren Acker zu bringen, nehmen sie das erste Beste, was ihnen in die Hand kommt (Formeln). Wenn dann Disteln oder anderes Unkraut aufgeht, so sind sie auch mit diesem Erträgniss ihres Ackers zufrieden.

Augen nicht sehen. — Ich acceptire das als etwas Selbstverständliches.

Da nun das leibliche Auge die Reihenfolge der mit einander verbundenen Atome nicht zu erkennen vermag, so bleibt nichts übrig, als die Annahme, Sie fühlten sich befähigt, mit dem geistigen Auge, mit Ihrer Phantasie jene Reihenfolge wahrzunehmen. — Mir ist diese Sehergabe nicht verliehen, und so werden Sie es meinem Wissensdrange zu Gute halten, wenn ich Sie und Ihre, wie es scheint, mit gleichen Gaben ausgestatteten Vorbilder, Kekulé, Baeyer etc., bitte, mich zu lehren, wie man es anfängt, in die Reihenfolge der Atome der chemischen Verbindungen Einsicht zu gewinnen.

Ich knüpfe meine Bitte um Aufklärung an zwei concrete Fälle, zunächst an das Formelbild, durch welches Sie auf S. 190 Ihres Lehrbuchs die Reihenfolge der den Aethylalkohol constituirenden Elementaratome, so wie Sie dieselben mit geistigem Auge wahrnehmen, dem leiblichen Auge veranschaulichen. Dieses Formelbild hat folgendes Aussehen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH \end{array}$$

Man sieht da in der Ebene liegend und zwar in verticaler Richtung (gerader Linie) obenan das Symbol von ein Atom Kohlenstoff, darunter durch einen Strich damit verbunden, noch ein solches Kohlenstoffatom, und dann ein Sauerstoffatom, mit dem „mittelständigen“ (um mich Wislicenus' Ausdrucksweise zu bedienen) Atom Kohlenstoff gleichfalls durch einen vertikalen Strich verbunden.

Man sieht weiter mit dem „oberständigen“ Kohlenstoffatom, gleichfalls in der Ebene, aber in horizontaler Richtung drei Atome Wasserstoff, mit dem „mittelständigen“ Kohlenstoff nur zwei Atome Wasserstoff, und endlich mit dem endständigen einem Sauerstoffatom ein Atom Wasserstoff vereinigt.

Das nennt Wislicenus die Reihenfolge der Atome

mehr als Phrase sein, dazu bestimmt, den Satz abzurunden? Art der gegenseitigen Bindung ist mir ein vollkommen unverständliches Wort. Dasselbe involvirt die Meinung, es könne verschiedene Arten der gegenseitigen Bindung geben; ist da etwa eine vertikale und horizontale gemeint? Das hat für die, welche die räumliche Lagerung der Atome im Molekül zu sehen vorgeben, nichts Auffallendes, nichts Absonderliches; aber für Solche, denen der sechste, der spiritistische (so will ich ihn heissen) Sinn abgeht, zu denen auch ich gehöre, ist das ganz unfassbar.

Und jetzt wird mir auf einmal klar, weshalb ich von den modernen Strukturchemikern auf meine wiederholten Bitten, mir mitzutheilen, wie sie zur Erkennung der räumlichen Lagerung und der Reihenfolge der Atome im Molekül kommen, keine Antwort erhalte. Es dünkt mich, sie raunen unter mitleidigem Achselzucken über mich einander zu: dem Manne ist nicht zu helfen, er ist kein Spiritist wie wir. — Da freilich hört, wie man zu sagen pflegt, die Geschichte auf; und doch will mich bedünken, dass den Strukturchemikern das, was sie in ihrer strukturchemischen Bildersprache ausdrücken, nicht eigentlich vom eignen Spiritus (auf deutsch: Geist) eingeflösst ist.

Ich glaube mich zu erinnern, dass vor der Zeit schon, ehe diese spiritistischen Chemiker überhaupt Strukturformeln malten, ein anderer Chemiker ausgesprochen hat: der Aethylalkohol ist das Derivat der bekannten Verbindung von ein Atom Kohlenstoff, drei Atomen Wasserstoff und ein Atom Hydroxyl (Methylalkohol), welche eins der drei Wasserstoffatome durch Methyl substituirt enthält. Eben dieser Chemiker drückte seine Vorstellung von der Constitution des Aethylalkohols durch die Formel: $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}COH$ aus, ihm lag indess beim Niederschreiben derselben jeder Gedanke an räumliche Lagerung der neun Elementar-Atome des Aethylalkohols, sowie an die Reihenfolge derselben in der Verbindung absolut fern. Diese Hirngespinste thaten dann die Strukturchemiker hinzu, welche,

selbst unvermögend, eigene Ideen über die chemische Constitution organischer Verbindungen aus ihren oder Anderer Versuchen abzuleiten, die Ideen, die theoretischen Entdeckungen Anderer in die bunten Lappen der Strukturchemie einhüllten, und so dem Ganzen nicht blos ein neues Ansehen gaben, sondern es auch als eigene neue Production hinstellten.

Als der nämliche Chemiker die Existenz der sekundären Alkohole voraussagte, und die Zusammensetzung des Dimethylcarbinols (Isopropylalkohols) durch die rationelle, nichts von Reihenfolge und Lagerung der Atome besagende Formel:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} COH$$

ausdrückte, wurde dieses neue chemische Kind von den Strukturchemikern gleichfalls adoptirt, und in ein so seltsames strukturchemisches Kleid gesteckt, dass es der eigene Vater darin kaum wieder erkannte. In diesem Strukturkleide nimmt sich der Isopropylalkohol so aus:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Was lag daran, dass dieses Kleid die der Vorstellung von der chemischen Constitution des Alkohols zu Grunde liegende Idee ganz und gar verdeckt, die Idee nämlich, dass allen Alkoholen ein Kohlenstoffatom gemeinsam ist, dasjenige des Methylalkohols, des Carbinols, von welchem Carbinol alle anderen Alkohole Substitutionsprodukte sind. Schien doch dieses Kleid geeignet, dem leiblichen Auge zu zeigen, wie die Atome in der Verbindung, d. h. auf der Fläche des Papieres gruppirt, und in welcher Reihenfolge sie mit einander verbunden sein sollen.

Wer die Grundzüge der strukturchemischen Malerei mit nüchternem Auge verfolgt, wird schnell erkennen, dass eigne Produktionen darin gar nicht vorkommen, und dass die Maler den Geist der Modelle, welche ihnen dazu Akt standen, ganz und gar nicht erfasst haben.

Ich sagte S. 363, ich wollte meine Bitte um Aufklärung

concrete Fälle knüpfen, und habe als den einfachsten den Aethylalkohol gewählt. Als zweite, complicirtere Verbindung nehme ich das von Wislicenus S. 421 seines Lehrbuchs besprochene Hexamethentetramin, welchem er die elegante, symmetrisch gebaute Constitutionsformel giebt:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
N\langle & & \rangle N \\
| & CH_2 & | \\
CH_2 & & CH_2 \\
| & CH_2 & | \\
N\langle & & \rangle N \\
 & CH_2 &
\end{array}
$$

Diese Formel soll dem leiblichen Auge verdeutlichen, was das spiritistische Auge den Hr. Wislicenus angeblich sehen lässt, nämlich wie und in welcher Reihenfolge die 22 Elementaratome des Hexamethentetramins (in der Ebene) räumlich gelagert sind.

In diesem Falle ist Wislicenus nicht der Vorwurf zu machen, dass er die chemischen Gedanken Anderer benutzt und in ein neues Gewand gehüllt habe. Hier ist Alles eigene Composition. Er würde in tödtliche Verlegenheit kommen, wenn er gezwungen würde, mit Worten auszusprechen, welchen oder welche Gedanken diese seine Strukturformel ausdrücken oder nur andeuten soll. Von einem chemischen Gedanken, von einer nüchternen Vorstellung ist hier gar keine Rede, das Ganze ist — Schwindel, ein sehr schwerer Vorwurf, den ich Wislicenus mache, den ich aber gern zurücknehme, und für welchen ich ihn mit Freuden um Verzeihung bitte, sobald er mir klar und bündig mit Worten ausspricht, was sein Hexamethentetramin wirklich ist.

Nach dieser Abschweifung und Unterbrechung in Wiedergabe der Sätze, welche Wislicenus in der Einleitung seines Buchs den beginnenden chemischen Schülern vorlegt, mit welcher Abschweifung ich bezweckt habe, darzuthun, dass,

so lange die Chemie noch keine spiritistische, keine transscendentale Wissenschaft ist, die Vorspiegelung, man könne erkennen, in welcher Reihenfolge die Elementaratome in den chemischen Verbindungen aufmarschiren, eine an Schwindel grenzende arge Selbsttäuschung ist, kehre ich zur kritischen Beleuchtung weiterer Sätze aus jener Einleitung zurück. Es steht da (S. 40) geschrieben:

„*Das Studium der chemischen Veränderungen ergiebt nun aber fast ausnahmslos, dass in grösserer Anzahl in organischen Verbindungsmolekülen*[1]) *vorhandene Atome eines und desselben Elementes sich — einzeln oder gruppenweise — verschieden leicht durch Elementaratome substituiren oder aber ohne Ersatz direkt eliminiren lassen, also mit ungleicher Festigkeit gebunden sein müssen. Um eine derartige Thatsache in der Formel auszudrücken*[2]), *wird in ihr das Zeichen des betreffenden Elementes nicht nur ein einziges Mal aufgeführt, sondern so oft wiederholt, wie es die auszudrückenden Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten der einzelnen Atome verlangen. Die Anzahl der Atome jeder zu unterscheidenden Bindungsart wird in gewöhnlicher Form angegeben. In dieser Weise modificirte Molekularformeln werden rationelle Formeln genannt.*“

Ich bitte die Leser, welche Wislicenus' Lehrbuch besitzen, zunächst obige Sätze mit dem Original zu vergleichen, und sich zu überzeugen, dass ich dieselben wörtlich wiedergegeben habe. Ich bitte sie dann, dieselben zehn Male und öfter mit kritischem Auge zu lesen, und darnach offen und ehrlich zu sagen, ob Sie einen Sinn darin finden. Mir ist das absolut unmöglich, und wenn ich mein Urtheil darüber abgeben soll, so geschieht das am besten mit den Worten aus Faust:

Faust: Mich dünkt, die (der) Alte spricht im Fieber.
Mephisto: Das ist noch lange nicht vorüber;
Ich kenn' es wohl, so klingt das ganze Buch,
Ich habe manche Zeit damit verloren etc.

---

[1]) Was ist ein Verbindungsmolekül? H. K.

[2]) Die chemischen Formeln sind nicht dazu bestimmt, und vermögen nicht, Thatsachen auszudrücken, sondern Vorstellungen. Da es den Strukturchemikern an solchen meist fehlt, so begreift man, dass ihnen die nichtssagenden Formeln das Wichtigste sind.

Welch' ein Schauder vor der organischen Chemie muss den Studirenden erfassen, wenn Solches ihm schon in der Einleitung entgegentritt.

Noch zwei Sätze aus dieser Einleitung will ich hier abdrucken, um ein paar weitere Bemerkungen daran zu knüpfen. Wislicenus fährt S. 40 fort:

„In den rationellen Formeln treten selbstverständlich zugleich auch die bei einer Umwandlung unverändert bleibenden Atomgruppen deutlich hervor. Ein solcher nicht angegriffener Rest, oder dem ursprünglichen und abgeleiteten Körper gemeinsamer Bestandtheil wird gegenüber den ganzen Verbindungsmolekülen als Radikal bezeichnet und ist ein organischer Rest oder organisches Radikal, wenn er Kohlenstoff enthält."

Diese Definition von „Rest" oder „Radikal", was Wislicenus für gleichbedeutend erachtet, ist deshalb besonders beachtenswerth, weil wir da endlich einmal von einem modernen Chemiker wirklich eine Definition erhalten; sie ist freilich darnach! Stellen wir sie auf die Probe.

Wenn auf Aether $\left(\text{Aethyloxyd: } \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O\right)$ Chlor einwirkt, so entsteht schliesslich eine Verbindung, der sog. Perchloräther: $\left.\begin{matrix} C_2Cl_5 \\ C_2Cl_5 \end{matrix}\right\} O$, in welcher alle zehn Wasserstoffatome des Aethers durch zehn Atome Chlor ersetzt sind. Der dem ursprünglichen und abgeleiteten Körper gemeinsame Bestandtheil $\left.\begin{matrix} C_2 \\ C_2 \end{matrix}\right\} O = C_4O$, ist also nach Wislicenus' Definition das Radikal des Aethyläthers und das des Perchloräthers!!

Nach dieser Probe chemischer Auffassung wird Niemand sich wundern, wenn er liest, was Wislicenus S. 43 seines Lehrbuchs über die Bedeutung und die Leistungen der Constitutionsformeln sagt:

„Die Constitutionsformel verhilft in sehr weitgehender „Weise zur Lösung einer der wichtigsten Aufgaben der che- „mischen Wissenschaft: aus der Natur und Anordnung der „eine Verbindung zusammensetzenden Elementaratome die „Eigenschaften dieser Verbindung selbst abzuleiten."

Das klingt sehr schön, ist nur nicht wahr! — Wislicenus kennt die Constitution der Milchsäure, schreibt ihre Constitutionsformel so:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

und nennt sie „Aethylidenhydratcarbonsäure". Eine interessante Eigenschaft der Milchsäure ist die, in längerer Berührung mit Caseïn Buttersäure und daneben noch Kohlensäure und Wasserstoff zu liefern. Wislicenus kennt die Natur der die Milchsäure zusammensetzenden Elemente und vermeint die Anordnung derselben in der Milchsäure zu kennen. — Der chemische Spiritismus hilft denen, welche damit begnadigt sind, über viele Berge hinweg, aber, Herr Wislicenus, meinen Sie wirklich, meinen Sie im Ernste, dass Ihre Constitutionsformel der Milchsäure Ihnen dazu verhilft, daraus die Eigenschaft der letzteren abzuleiten, mit Caseïn in Buttersäure überzugehen?

Sie haben S. 421 des Lehrbuchs die durch Symmetrie und gewisse Eleganz sich auszeichnende Constitutionsformel des Hexamethentetramins gegeben, welche ich oben S. 366 reproducirte. Von den Eigenschaften dieses Körpers wissen wir noch wenig. Wohlan! wenn, wie Sie erklären, die Constitutionsformel Ihnen dazu verhilft, daraus die Eigenschaften der betreffenden Verbindung abzuleiten, so steht Ihnen im Hexamethentetramin, dessen Constitutionsformel Sie ja kennen, ein geeignetes, weites Feld offen, daraus auch die anderen Eigenschaften, welche noch nicht durch das Experiment gefunden sind, abzuleiten.

Möchte es Ihnen gefallen, diese den Chemikern zu verkünden. — Wenn Sie das vermögen, so werden chemische Laboratorien überflüssig. — Anstatt zu experimentiren und durch das Experiment die Eigenschaften der chemischen Verbindungen zu erforschen, setzt sich der modernste Strukturchemiker à la Wislicenus an seinen Schreibtisch und malt sich eine schöne Constitutionsformel, etwa so wie Wislicenus die vom Hexamethentetramin schön gezeichnet hat.

Weiter bedarf es nichts; denn diese verhilft uns ja nach Wislicenus' Versicherung „in sehr weitgehender Weise" dazu, die Eigenschaften des Hexamethentetramins daraus abzuleiten. Man könnte begierig sein, zu erfahren, was dem Herrn Wislicenus seine Constitutionsformel des Hexamethentetramins in jener Richtung lehrt, wenn man nicht wüsste, dass solche Vorspiegelung nichts als Irrwahn ist.

Jenem Satze aus Wislicenus' Lehrbuch des Inhalts, dass sich aus der Natur und Anordnung der eine Verbindung zusammensetzenden Elementaratome die Eigenschaften dieser Verbindung selbst ableiten lassen, geht (S. 43) Folgendes voraus:

„*Die auf diesem Wege gewonnene Constitutionsformel erklärt nicht nur alle bekannten Umsetzungen des Weingeistes in vollkommener Weise, sondern giebt auch gleichzeitig an, in welcher Ordnung die sämmtlichen ihn zusammensetzenden Atome mit einander verbunden sein müssen.*"

Wie sie verbunden sein müssen! Nicht wie sie verbunden sind? — Die Constitutionsformel des Alkohols, welche Wislicenus im Auge hat, besitzt nach ihm folgende Gestalt: $CH_3 . CH_2 . OH$.

Diese Formel giebt der Vorstellung Ausdruck, dass einerseits die zwei Atome Kohlenstoff, anderseits die sechs Atome Wasserstoff des Alkohols nicht gleiche Bedeutung haben, nicht gleich fungiren, dass drei Wasserstoffatome mit dem einen, zwei andere Wasserstoffatome mit dem zweiten Kohlenstoffatom, und dass das sechste Wasserstoffatom mit Sauerstoff verbunden sind; aber darüber, wie die neun Elementaratome im Molekül Alkohol unter sich geordnet sind, welche Reihenfolge sie darin innehalten, — was zu erkennen Wislicenus seine Schüler glauben machen will — sagt sie nichts aus, kann sie nichts aussagen, schon deshalb nicht, weil wir die Anordnung der Theile eines Gegenstandes nur dadurch zu erkennen vermögen, dass wir diese Theile in dem Stoffe mit leiblichem Auge oder mit einem anderen Sinnesorgane wahrnehmen, oder dass wir die an dem einen Stoffe gemachten Wahrnehmungen zur Schlussfolgerung auf

die Anordnung der Theile in einem andern, analogen Körper benutzen.

Nehmen wir als Beispiel einen Baum; nur durch leibliche Anschauung des Baumes, seiner Blätter, Zweige, Aeste, seines Stammes und der Wurzeln vermögen wir in die Anordnung dieser Theile Einsicht zu bekommen, und nun meint Wislicenus, meinen die Strukturchemiker, sie vermöchten, und nun gar aus einer Formel, zu erkennen, zu beurtheilen, wie in einer chemischen Verbindung die Atome der elementaren Bestandtheile, welche Niemand mit den Sinnen wahrgenommen hat, noch jemals wahrnehmen wird, räumlich geordnet sind, in welcher Reihenfolge sie darin aufmarschiren.

Woher nun kommt solche Verblendung? Die Schuld trägt zumeist Mangel an Ueberlegung, Mangel an kritischem Urtheil, und Uebermaass von Autoritätsglauben, kurz Denkfaulheit. Nicht Wenige werden später, wenn ihnen klar wird, wie weit sie vom rechten Wege abgekommen sind — anstatt sich selbst wegen ihres blinden Autoritätsglaubens — Kekulé beschuldigen, dass er sie mit seinen Lehren von der Struktur, der räumlichen Lagerung der Atome, mit seiner Erfindung des Benzolrings, der Kohlenstoffkerne, der Hauptkette, Seitenketten, überhaupt von der Verkettung der Atome, von der constanten Valenz u. s. f. irre geführt habe. — Im nächsten Jahrhundert, vielleicht schon früher, wird man sich wundern, dass Männer, die solche Hirngespinnste zum Fundament ihrer chemischen Vorstellungen gemacht haben, wie Baeyer, Wislicenus, Erlenmeyer, Fischer, Lossen u. a. m. in heutiger Zeit auf den Namen von wissenschaftlichen Chemikern haben Anspruch machen können.[1])

---

[1]) Diese meine Beurtheilung der Strukturchemie und der heutigen Strukturchemiker ist nicht für die Gegenwart geschrieben; ich weiss, sie verhallt in dem Lärm, welchen die modernen Chemiker von sich und ihren naturphilosophischen Productionen zur Zeit noch machen; man blickt höchstens mitleidig mich an, wie damals geschah, wo ich, der Einzige, die Typentheorie bekämpfte, und in ähnlicher Weise, wie einst die alten Naturphilosophen Liebig verlachten, als er den Kampf gegen sie aufnahm.

In dem „Rationelle Formeln und organische Radikale" überschriebenen Capitel (S. 39—43) finden sich wunderbare Sachen, ausser den auf den letzten Blättern besprochenen, noch viele andere sonderbare Dinge. Es ist insbesondere überladen mit unverständlichen, vom Autor wohl selbst nicht verstandenen Worten, wie:

„Umsetzungs- oder Reactionsformeln", „rationelle Reactionsformeln", „vereinigte rationelle Reactionsformeln", „Umsetzungsmöglichkeiten", „Constitutionsformel", „rationelle Hydratformel", „detaillirtere Constitutionsformel", „Strukturformeln, welche die Reihenfolge in der gegenseitigen Aneinanderlagerung aller in einem Verbindungsmoleküle enthaltenen Einzelatome angeben" u. s. f.[1])

Liebig hat seiner Zeit die Naturphilosophie leicht bewältigt, und ich habe schneller, als ich dachte, die Typentheorie zu Grabe tragen sehen; die Zeit liegt nicht fern, wo man meine jetzigen kritischen Gänge gegen die transscendentalen Chemiker, und deren Wahrspruch: *„credo, quia absurdum"*, mit unbefangenerem Auge ansehen und nüchterner beurtheilen wird, als gegenwärtig.

Der Zusammensturz der Doctrinen der Strukturchemie wird aber viel schlimmer in seinen Folgen sein, als früher der der Typentheorie; denn die jungen Chemiker, welche in der Schule von Kekulé und Baeyer Nichts gelernt haben, als über Hirngespinste chemischer Mechanik und sog. chemischer Statik zu speculiren, sind damit des wissenschaftlichen Halts beraubt, sind unfähig geworden, solide chemisch zu denken.

Wer von den jungen Strukturchemikern sehen will, wie die chemische Zukunft sich für ihn gestaltet, blicke auf Kekulé. Dieser, von Allen der Gewandteste, hat meines Erachtens längst erkannt, dass die Strukturchemie begonnen hat, sich zu überleben. Diese Erkenntniss und das Unvermögen, aus der chemischen Sackgasse, in welche er sich festgefahren hat, mit Anstand und Würde herauszukommen, hat ihm, der Nennenswerthes in der Chemie schon lange nicht mehr producirt, frühzeitig zum chemischen Greise gemacht. Auch Baeyer, welcher nicht mehr kann, als auf's (Indig-)Blaue hinein zu experimentiren, und schöne Formelbilder zu malen, wird an solch' mechanischer Handwerksarbeit auch bald die Lust verlieren. Was dann? — Wo sollen da ihre Jünger den Halt hernehmen für solide exacte chemische Forschung?

[1]) Sollte Wislicenus wirklich meinen, er verstehe das, was er hier niedergeschrieben hat? Ich möchte es bezweifeln, ohne damit das Vorhandensein des spiritistischen sechsten Sinnes bei ihm in Zweifel zu ziehen.

Und wozu dient dieser Aufwand von undefinirbaren, inhaltslosen neuen Worten? Hauptsächlich dazu, um dem jungen Chemiker klar (in Wirklichkeit recht unklar) zu machen, wie wir uns den Aethylalkohol, nebenbei auch die Essigsäure, constituirt denken, oder, um mit den Strukturchemikern zu reden, wie wir die Constitutionsformeln derselben gewinnen. Denn bei Wislicenus wie bei den anderen Strukturchemikern dreht sich ja Alles um Formeln.[1])

Wislicenus gebraucht volle vier Druckseiten, um darzuthun, wie die chemische Constitution, oder wie er sagt, die Constitutionsformel der Essigsäure und des Aethylalkohols ermittelt ist. Was er darüber vorbringt, klingt in den Ohren der Strukturchemiker ganz schön und sehr gelehrt, ist aber — nicht wahr! — Ich glaube eben hierüber ein competentes Urtheil zu haben, da — was manche moderne Chemiker, deren historisch-chemische Kenntnisse nur bis zur Erfindung des Benzolrings reichen, nicht wissen — ich selbst es gewesen bin, welcher die chemische Constitution der Essigsäure und der Alkohole ermittelt hat, freilich nicht mit Hülfe von Wislicenus' Constitutions-, detaillirten Constitutions-, Struktur-, rationellen Reactions-, rationellen Hydrat-Formeln, überhaupt nicht mit Formeln, sondern durch emsiges Forschen an der Hand von exakt wissenschaftlichen Principien und von der Erfahrung ausgehend, dass die organischen Verbindungen durchweg mehr oder weniger direkte Abkömmlinge der anorganischen Verbindungen sind.

Dass die Essigsäure (Methylcarbonsäure) als Kohlensäurehydrat anzusehen ist, welches ein Hydroxyl durch Methyl ersetzt enthält, und dass der Aethylalkohol Methyloxydhydrat ist, in welchem an Stelle von einem Atom Wasserstoff ein Atom Methyl eingetreten ist, davon steht in dem ganzen Abschnitte von Wislicenus' Lehrbuch S. 39—43 Nichts, davon wusste Wislicenus, als er sein Lehrbuch schrieb, vielleicht selbst Nichts.

---

[1]) „Im Anfange war das Wort", oder, wie Göthe Faust nach einander übersetzen lässt: der Sinn, die Kraft, die That. Was ist das Richtige? Der Strukturchemiker sagt: Nichts von Allem! Im Anfange war die — **Formel!** (vgl. Bd. 26, S. 310).

Dass die Erkenntniss der Constitution, oder dass die Constitutionsformeln der Essigsäure und des Aethylalkohols so, wie Wislicenus S. 42 u. 43 den jungen Chemikern vorspiegelt, gewonnen seien, ist nicht wahr. Aus todten Formeln ist dergleichen überhaupt nicht zu deduciren; es gehört der lebendige Geist der Wissenschaft dazu, um Einblick in die Constitution, in die Verfassung der chemischen Verbindungen zu geben; an dieser geistigen Auffassung der chemischen Verhältnisse gebricht es Wislicenus, wie Kekulé u. A. gerade so, wie — nach Kekulé's eigenem Geständniss — an den exakt naturwissenschaftlichen Principien, und eben darum ist die Chemie in den Händen der Strukturchemiker blos ein geistloses mechanisches Handwerk.

Man würde ein fast eben so voluminöses Buch, wie Wislicenus' 1176 Seiten füllendes, kurzes Lehrbuch der organischen Chemie ist, schreiben können, wollte man daraus alles Sonderbare, gesucht Abstruse, Unverständliche bis Unverständige ausziehen und beleuchten. Ich beschränke mich darauf, eine kleine Blumenlese von Stellen aus dem Lehrbuche hier wiederzugeben, welche mir beim Durchblättern desselben gerade aufgefallen sind; das wird genügen, um das Werk und den Chemiker Wislicenus zu beurtheilen.

Zunächst lenke ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Capitel S. 44: „Grundzüge der chemischen Struktur der organischen Körper", welches mit den Worten beginnt: „*Die Grundlage jedes organischen Moleküls bilden die vierwerthigen Atome des Kohlenstoffs.*"

Solches meinen nun freilich auch noch andere sog. Chemiker, welche, auf Meisters Kekulé Worte schwörend, trotz ihres sechsten spiritistischen Sinnes doch keinen Sinn dafür haben, dass im Methylamin nicht der Kohlenstoff das Hauptsächliche, sondern dass der Stickstoff die Grundlage des Methylamins, gerade so wie die des Ammoniaks, ist. So radikal haben die Strukturchemiker mit der Typentheorie gebrochen, dass sie mit dieser auch das einzig Vernünftige und Brauchbare aus derselben, die natürlichen,

realen Typen d. i. die anorganischen Repräsentanten der organischen Verbindungen beseitigt haben. Die anorganische typische Verbindung, auf welche man das Methylamin naturgemäss zu beziehen hat, ist doch das Ammoniak!

In demselben Capitel lesen wir von Mono-, Di-, später auch von Tri-, Tetra-, Penta- Hexa-Carboniden und so fort, bis Wislicenus die griechischen Zahlworte ausgehen; da lesen wir ferner von Aufwendung der gesammten chemischen Attraktionsfähigkeit der Kohlenstoffatome, von primär und sekundär gebundenen Kohlenstoffatomen[1]), von einfach offnen, sogenannten normalen, von geschlossenen Ketten, oder, was gleichbedeutend sein soll, von Kohlenstoffringen von endständigen, zwischen- oder mittelständigen Kohlenstoffatomen, von Kohlenstoffkernen, was gleichbedeutend sein soll mit Kohlenstoffgruppen, von Molekülen mit mehr als einem Kohlenstoffkern, von Oxyden mit drei, mit vier Kernen[2]), von ein-, zwei-, drei- und mehr-werthiger Bindung, von tertiärer Bindung etc.

In dem „Isomerie" überschriebenen Capitel (S. 60—64) sind abgehandelt: genetische Polymerie, Struktur-isomerie, Orts-Isomerie, Kernisomerie, physikalische Isomerie, geometrische Isomerie!

Wer möchte da nicht ausrufen: Die armen Studenten, welche Solches mechanisch auswendig lernen sollen, denn von „Verstehen" kann da keine Rede sein.

Ueber die Metamerie spricht sich Wislicenus in dem nämlichen Capitel (S. 62) folgendermaassen aus:

---

[1]) Als wenn Wislicenus Bindfaden in der Hand hielte, um die Atome nach Belieben festzubinden. — Für das Absurde solch imaginärer Vorstellungen ist den Strukturchemikern das Gefühl längst abhanden gekommen.

[2]) Welche Verbindung gehört zu den Oxyden mit vier Kernen? Ich würde das nie errathen haben, wenn nicht eine beigesetzte Strukturformel des Aethyläthers der Orthoameisensäure, nämlich der Verbindung von der Zusammensetzung: $HCO_3(C_2H_5)_3$ mich darüber aufgeklärt hätte.



chen organische Radikale verschiedener Grösse[2]), *zuweilen neben einzelnen Elementen, in solcher Weise gleichzeitig mit demselben mehrwerthigen Elementaratome in Verbindung stehen, dass die Summen aller gleichartigen Elementaratome für jede dieser Verbindungen die gleichen sind.*"

§ 46. ***Struktur-Isomerie.*** *Wenn die Ursache der Verschiedenartigkeit mehrerer organischer Verbindungen von gleicher Molekularformel nicht die der Metamerie zu Grunde liegende ist, so werden sie isomer im engeren Sinne des Wortes, wirklich isomer oder strukturisomer genannt. In ihnen finden sich organische Radikale gleicher Grösse vor, also Kohlenstoffkerne von gleicher Atomzahl, und der Grund abweichender Eigenschaften liegt entweder in verschiedenartiger Vertheilung der mit demselben Kerne verbundenen Elemente, in Ortsverschiedenheiten, oder in abweichender Struktur der aus gleichen Atomanzahlen*[3]) *bestehenden Kohlenstoffkerne selbst.*"

„*Isomer in Folge verschiedener Bindungsweise der Kohlenstoffatome im Kerne, Kern-Isomere sind* ... (hier folgen Struktur-Formelbeispiele)."

Von bemerkenswerthen Ausdrücken und Worten in dem Lehrbuche lasse ich folgende kleine Collektion folgen, denen noch hundert andere angefügt werden können.
S. 178 ist besprochen das normale „Hekkaidekan".
S. 533 steht: „Die Flüssigkeit hat sich „angereichert".

---

[1]) Was in aller Welt hat nur die „Formel" mit der Metamerie zu schaffen? — Ohne Formeln keine Chemie, sagen die Strukturchemiker.

[2]) Wie man sieht, hat die Strukturchemie es schon dahin gebracht, über die Grösse der organischen Radikale zu verhandeln. Welche Radikale verschieden gross sind, lernt man aus dem, was Wislicenus einige Zeilen weiter über Radicale von gleicher Grösse sagt: Organische Radikale gleicher Grösse sind: „Kohlenstoffkerne von gleicher Atomanzahl" (! H. K.).

[3]) Wislicenus hat wohl sagen wollen: „Der aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehende Kern," oder: „der aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehende Kohlenstoffkern."

S. 172: Da vier Kohlenstoffatome sich in zweierlei Weise zu einem „Tetracarbonidkern" vereinigen können, so ...
S. 82: Beträchtliche Anzahl „reiner" organischer Verbindungen; (und die „unreinen"? H. K.)
S. 507: „Tricarbonidisches Radical" der Propionsäure. „Das zweiwerthig gebundene Sauerstoffatom".
S. 522: „Carboxylhydratgruppe: CO.OH".
- „Acidoxylhydrate".
S. 524: „Unter Vergrösserung des Kohlenstoffkerns, also durch „**wirkliche Kohlenstoffsynthese**". (Wirkliche Synthese des Kohlenstoffs!, man lese und staune H. K.)
S. 526: „Spaltung d. h. Verkleinerung des Kohlenstoffkerne".
S. 520: „Acidoxyle i. e. sauerstoffhaltige Radikale"
S. 507: „Oxydische Radikale".
S. 507: „Acidyle".
S. 524: „Acidylnitrile".
S. 628: „Die Aldehyde lassen sich unter Kern-Synthese (staunenswerthes Wort! H. K.) auf zweierlei Wegen in sekundäre Alpha-Alkoholsäuren verwandeln. a) Bringt man einen Aldehyd mit Blausäure zusammen, so tritt Verbindung beider zu einem Alkoholsäureradikalnitril oder Alkylidenhydratcyanür[1]) ein".
S. 629 und 630: „Alkylidenamidcyanüre", „Alkylidenhydratcarbonsäuren". „Tertiäre Alpha-Hydroxylsäuren", „Alkylenhydratcarbonsäuren", „Alkylenhydratcyanüre".
S. 521: „Diacidoxyloxyde" i. e. Säureanhydride.
S. 531: „Halbaldehyd der Kohlensäure". (Was ist das? Nach Wislicenus nichts mehr und nichts weniger, als Ameisensäure. H. K.)
S. 437: „Hexacarbonidische Ketone".
S. 466: „Doppelt primärer Alkohol". (Frage: was ist

---

[1]) Welch' saubere Worte! H. K.

das? Antwort von Wislicenus: Aethylenglycol. H. K.)

S. 712: „Doppelalkoholsäuren".

S. 861: „Monohydratisches Hydroxybenzol". (Frage: was ist das? Antwort von Wislicenus: Phenol! H. K.)

S. 974: „Phenolsäuren". (Frage: welche Säuren gehören zu den Phenolsäuren? Antwort von Wislicenus: Oxymesitylensäure, Melilotsäure, Phloretinsäure etc. (Nicht auch Salicylsäure? nicht Paraoxybenzoësäure etc.? H. K.)

S. 724: „Die Glycerinsäure ist einbasische Säure und gleichzeitig zweiwerthiger Alkohol". (Wunderbares Zwittergebilde! H. K.)

S. 751: „Cyanessigsäure, Halbnitril der Malonsäure". (!)

S. 712: „In den Radikalen fetter Säuren können zwei Wasserstoffatome auch an verschiedenen Kohlenstoffatomen eliminirt, und entweder durch andere Radikale, oder aber, wenn die betreffenden Kohlenstoffatome nächstbenachbarte[1]) sind, durch doppelte Bindung der letzteren ersetzt werden. Dadurch entstehen zwei Reihen von Säuren, nämlich die der Doppelalkoholsäuren oder Dioxysäuren und die der ungesättigten einbasischen Säuren der Acryl-Oelsäurereihe.

S. 673: „Amidwasserstoffacrylsäure"

S. 646: „Selbstverseifung"[2])

S. 647: „Dreibasisches Silbersalz"!

S. 644: „Glycocoll, ein organisch saures Alkylammonsalz"[3]) —. Daselbst steht geschrieben: „Als organisch saures Alkylammonsalz wird das Glycocoll durch starke Säuren, Basen und Salze beider ver-

---

[1]) Mit welchen Instrumenten erkennt Wislicenus, welche Kohlenstoffatome „nächst benachbarte" oder blos „benachbarte" sind? — Dazu gehört ein sechster Sinn, ein spiritistisches Auge.

[2]) Wer denkt dabei nicht an „Selbsteinseifen", „Selbstrasiren".

[3]) Wislicenus' Wörtererfindungsgabe ist erstaunlich!

ändert. — Bringt man es mit einer Mineralsäure zusammen, so entstehen Glycocollsalze, welche gleichzeitig noch freie organische Säure sind [1]) und daher sauer reagiren. Diese Einwirkung findet in zwei verschiedenen Perioden statt."

S. 498: „Taurin, ein Halbamin des Aethylens". — Auf der citirten Seite steht: „Ein der Isäthionsäure [2]) sehr nahe stehendes Halbamin des Aethylens ist das physiologisch wichtige Taurin oder Aethylenaminsulfonsäure."

Dass Wislicenus' Lehrbuch nicht arm an Proben nichtclassischen Stils ist, wird nach obiger Blumenlese von Dicten nicht Wunder nehmen. So lesen wir

S. 183: „Von Einfluss auf die Natur eines Alkohols ist selbstverständlich auch die Struktur des Kernes, sobald sie [3]) in verschiedener Weise stattfinden kann."

S. 716: „Für das Allyljodür ist die Strukturformel

$$CH_2:CH.CH_2J$$

nicht zu bezweifeln."

S. 187: „Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von tertiären Alkoholen geht von den Chlorüren der Radikale einbasischer Säuren aus".

S. 274: „Ein anderes Verfahren zur Bereitung der Alkylsulfonsäuren geht von den Alkylhaloiden aus, und zersetzt diese in der Wärme mit neutralem schwefligsaurem Kalium."

S. 627: „Enthält der Kern drei und mehr Kohlenstoffatome, so bedingt die Entfernung [4]) des Hydroxyls von der Carboxylhydratgruppe Isomerien, welche je nach

---

[1]) Die Glycocollsalze sind gleichzeitig noch freie organische Säure (?!). Wer versteht das? (H. K.)

[2]) Die Isäthionsäure bezeichnet Wislicenus S. 487 als Aethylenhydratsulfonsäure.

[3]) Wer? Die Natur oder die Struktur? oder sonst etwas?

[4]) So scharf hat der Spiritismus die Strukturchemiker schon blicken lassen, dass sie die Entfernung der Bestandtheile eines Moleküls von einander zu taxiren vermögen! Unglaublich, aber...?!

dem Grade der Entfernung als α-, β-, γ- u. s. w. Derivate bezeichnet werden."

S. 53: „Es mag noch bemerkt werden, dass die in Vorstehendem besprochenen verschiedenartigen Verbindungsweisen innerhalb organischer Moleküle in den mannigfachsten Combinationen aufzutreten im Stande sind, so dass die im Vergleich zu der Anzahl der in ihnen vorhandenen Elemente ungeheure Menge bekannter organischer Verbindungen vollkommen verständlich wird und es durchaus einleuchtet, dass trotz alledem nur erst ein verschwindend geringer Bruchtheil der nach feststehenden Gesetzen und ausführbaren Methoden darstellbarer organischer Körper wirklich bekannt geworden ist." (Ein Muster von Stil! H. K.)

Niemand wird behaupten, dass die vielen Namen, womit Wislicenus die chemische Nomenklatur hat bereichern wollen — wie Acidyle, Acidoxyle, Acidylnitrile, Alkylidenhydratcyanür, Dekane, Tricarbonidische Radikale, Tetracarbonidkern, Diacidoxyloxyde, hexacarbonidische Ketone, Selbstverseifung etc. — geschmackvoll seien; wahrhaft geschmacklos aber ist der S. 51 mit fetter Schrift gedruckte Kopf des Paragraph 39. Derselbe lautet: „**Chemische Orte**" —.

Was ist ein chemischer Ort? — Ehe wir das von Wislicenus erfahren (erst auf der zweitfolgenden Seite giebt derselbe nicht blos eine, sondern gleich zwei verschiedene Definitionen davon), haben wir Zeit zum Rathen, uns zu erinnern, dass Ort „*locus*" heisst, und zu fragen, ob Wislicenus unter dem chemischen Ort etwa einen chemischen *locus*, einen gewissen Ort, Ablagerungsstelle oder dergleichen verstanden wissen will.

Nichts dergleichen, vielmehr umgekehrt: nicht Ab-, sondern Anlagerungsstelle. — Hören wir mit Weglassung der Strukturformeln ihn selbst.

„***Chemische Orte.*** *Die Natur der Verbindungen, eines und desselben Kohlenstoffkerns mit gleichzeitig mehreren anderen Elementen oder Radikalen hängt nicht allein von der*

relativen Anzahl derselben, sondern in vielen Fällen auch von ihrer Vertheilung an die einzelnen Kernatome ab.“

„*Ist an den Dicarbonidkern ausser Wasserstoffatomen nur ein einziges anderes Elementaratom oder Radikal gebunden, so ist es durchaus gleichgültig, an welchem der beiden gleichartig gebundenen Kohlenstoffatome die Anlagerung geschieht.*

„*Sobald dagegen durch Steigerung der Kohlenstoffatom-Anzahl im Kerne die Bindungsordnung*[1]) *der einzelnen Atome eine verschiedene wird, so ist die Vertheilungsweise nicht mehr ohne Einfluss auf den Charakter des organischen Moleküles. So sind die aus gleich vielen Atomen derselben Elemente bestehenden Moleküle* (folgt eine Anzahl von Strukturformeln) *durchaus verschiedene Körper, da die Anlagerungsstelle oder der chemische Ort des Chloratoms oder der Hydroxylgruppe in je erstem Falle*[2]) *nicht gleichwerthig mit dem Orte des zweiten Falles ist.*“.

„*Sind an einen Dicarbonidkern ausser Wasserstoffatomen mindestens noch zwei andere Elementaratome oder Radikale angelagert, so tritt auch an ihm der Einfluss der Vertheilungsart oder des chemischen Ortes bestimmend ein.*“

Als ich Vorstehendes las, überkam es mich wie Weinen über meine Unwissenheit, über mein Unvermögen, einen Sinn in den gelesenen Worten zu finden, über den mir fehlenden sechsten spiritistischen Sinn, welcher Wislicenus befähigt, die Vertheilung der Elemente an die einzelnen Kernatome zu sehen, deren Bindungsordnung wahrzunehmen, die Anlagerungsstellen und die Vertheilungsart der Elemente an einem Dicarbonidkern zu erkennen etc.

Ich empfing zunächst Trost durch die Wahrnehmung, dass Wislicenus selbst unsicher und zweifelhaft darüber ist, was als chemischer Ort zu bezeichnen sei, da er in der ersten Zeile S. 53 den chemischen Ort als „Anlagerungsstelle“, sieben Zeilen weiter als „Vertheilungsart“ definirt, und

[1]) Bindungsordnung! der Atome, — wieder ein neues Wort aus Wislicenus' Wörterbuchsschatze. — Wenn sich nur etwas dabe denken liesse!

[2]) Man schlage S. 52 u. 53 des Lehrbuchs nach.

ich wurde zuletzt wieder guten Muthes, als ich einsah, dass das Ganze nichts ist, als leichtfertiges Spielen mit Worten, dazu angethan, die unerfahrenen Chemiker glauben zu machen, man könne in die chemischen Moleküle hineinsehen und wahrnehmen, welche räumliche Lage oder Stellung die Atome darin zu einander haben, etc.

Dieser kritische Gang war durch die das öffentliche Urtheil herausfordernde Behauptung von Wislicenus veranlasst (S. 356), dass die Realschulen an Leistungsfähigkeit den Gymnasien mindestens gleichzustellen seien.

Durch obige Darlegungen habe ich den Chemikern die Beurtheilung der Frage erleichtern wollen, ob die Leistungen von Wislicenus und ob der Grad seiner allgemeinen Bildung ihn zur Abgabe jener Urtheile über die Realschulen, speciell auch über den Stil in den Dissertationen der Doctoranden als competenten Richter erscheinen lassen.

Leipzig, October 1883.

Ueber eine neue Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids[1];

von

E. Dervin.

Dreifach-Chlorphosphor und chlorsaures Kali wirken auf einander lebhaft, ja zuweilen unter Feuererscheinung, ein, zumal wenn man ersteren auf das fein gepulverte, trockne Salz giesst. Mässigt man die Reaction dadurch, dass man letzteres in kleinen Portionen zu dem Dreifach-Chlorphosphor fügt, so wird dieser ziemlich glatt zu Phosphoroxy-

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 97, 576.

chlorid oxydirt, während das chlorsaure Kali sich in Chlorkalium umwandelt, gemäss der Gleichung:

$$3 PCl_3 + ClO_2OK = 3 POCl_3 + KCl.$$

Ist das angewandte Salz nicht völlig trocken, so findet sich neben Chlorkalium phosphorsaures Kali.

Die Darstellung des Phosphoroxychlorids geschieht zweckmässig so, dass zu 500 Grm. Dreifach-Chlorphosphor, welcher sich in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte befindet, chlorsaures Kali in Portionen von je 4 Grm. gefügt wird. Nach jedesmaligem Eintragen einer Portion wartet man die durch Aufwallen der Flüssigkeit sich bemerklich machende Reaction ab, ehe ein neues Quantum des Salzes zugeführt wird; im Ganzen trägt man 160 Grm. desselben ein. Der gesammte Process erfordert etwa vier Stunden Zeit.

Durch Destillation des Produktes aus dem Oelbade gewinnt man circa 540 Grm. Phosphoroxychlorid, welches nach nochmaligem Fractioniren absolut rein ist (Ausbeute 534 Grm. aus 492 Grm. PCl_3 = 97,3 pCt. der aus obiger Gleichung berechneten Menge).

Ueber die angebliche Umwandlung des Brucins in Strychnin;

von

Hanriot.[1]

Nach den Angaben von Sonnenschein[2]) wird Brucin durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung eines gelben Harzes in Strychnin verwandelt. Das harzige Produkt ist

[1]) Auszug aus Compt. rend. 97, 267.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 212.



jedenfalls identisch mit dem früher von Strecker beobachteten Kakotelin. Dagegen findet sich bei Anwendung reinen Brucins nach Hanriot keine Spur Strychnin in dem Produkt der Einwirkung von Salpetersäure.[1])

Die irrige Beobachtung Sonnenschein's erklärt sich daraus, dass das von ihm benutzte Brucin Strychnin beigemengt enthielt. Das letztere lässt sich — wie Hanriot betont — mittelst der gewöhnlich zu seinem Nachweis benutzten Reaction (violette Färbung durch Behandeln mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kali) nicht auffinden, wenn es mit viel Brucin gemengt ist. Erst nach Zerstörung des letzteren durch Salpetersäure vermag man mit obigem Reagens Strychnin nachzuweisen. — Ausser Brucin haben viele andere Körper die Eigenschaft, wenn sie dem Strychnin beigemengt sind, dessen Reaction (mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali) zu verhindern; in diesem Sinne wirken z. B. das Chinin, Morphin (auch der Methylalkohol). — Sonnenschein hat sich wahrscheinlich damit begnügt, sein Brucin mittelst obiger Reaction auf Strychnin zu prüfen, und hat demnach letzteres übersehen. — Da vielleicht dem Brucin, welches früher zu physiologischen Versuchen gedient hat, mehr oder weniger Strychnin beigemengt war, so ist eine Wiederholung jener mit reinem Brucin nicht ohne Interesse; denn die giftigen Wirkungen, welche letzterem zugeschrieben werden, sind möglicher Weise auf Rechnung kleiner Mengen beigemengten Strychnins zu schreiben.

---

[1]) Hanriot scheinen die Mittheilungen von Claus u. Röhre (Ber. Berl. chem. Ges. 14, 772) unbekannt geblieben zu sein, dass aus Brucin mittelst Salpetersäure kein Strychnin entsteht. E. v. M.

Untersuchung über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über ihre Verbrennungsfähigkeit[1];

von

Emil Gottlieb,

Assistent der Chemie an der königlichen Landwirthschaftlichen Hochschule in Kopenhagen.

Die Wärmemenge, welche durch die Bildung chemischer Verbindungen, und besonders durch die Verbrennung kohlen- und wasserstoffhaltiger Körper entwickelt wird, versuchte schon Lavoisier mit seinem Eis-Calorimeter zu messen; spätere Forscher auf diesem Gebiete sind Rumford, Dulong, Favre, Silbermann und Berthelot, besonders J. Thomsen.

Die wichtigsten Brennmaterialien sind Holz, Torf, Braunkohlen und Steinkohlen. Von diesen Stoffen habe ich besonders verschiedene Sorten von Holz untersucht, da es mir von grosser Bedeutung zu sein schien, die Kenntniss von der elementaren Zusammensetzung und von der Verbrennungswärme unserer Waldbäume zu fördern: einmal weil es

---

[1]) Gegenwärtige Abhandlung tritt als eine Beantwortung der im Anfange des Jahres 1880 von „der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Königlich Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften" gestellten Preisaufgabe hervor:

„Man verlangt eine auf calorimetrische Versuche gegründete Untersuchung der Wärmefähigkeit unserer wichtigsten Brennmaterialien nebst einer Angabe der elementaren Zusammensetzung der benutzten Brennmaterialien."

Ende Januar 1882 wurde der ausgesetzte Preis der Abhandlung von der Gesellschaft dem Verfasser zuerkannt.

Diese Aufgabe fällt in zwei Abschnitte: einen chemisch-analytischen und einen physikalischen Theil.

aber, weil es ein Material ist, welches eine gleichförmigere Zusammensetzung hat.

In der Literatur findet sich kein Versuch, die absolute Verbrennungswärme der Holzarten zu bestimmen, und doch muss man sagen, dass dieselbe nicht nur eine ökonomische, sondern auch eine wissenschaftliche Bedeutung hat. Man wird in der technischen Literatur angegeben finden, welche Bedingungen die Verbrennungswärme oder, wie es mitunter genannt wird, „die Brennkraft" einer Holzart bestimmen (vergl. z. B. „Eigenschaften der Hölzer" von Nördlinger und „Die Forstbenutzung" von K. Gayer, sowie mehrere chemisch-technische Werke); bei den verschiedenen Versuchen, welche hierüber gemacht sind, hat man aber, so zu sagen, niemals zur selben Zeit die Zusammensetzung des betreffenden Brennmaterials bestimmt. Die gefundenen Grössen bleiben deswegen ganz relativ, indem man ein bestimmtes Holz, z. B. Buchenholz, als Einheit setzt.

Durch gegenwärtige Arbeit habe ich versucht, die absolute Verbrennungswärme unserer Hölzer zu bestimmen.

Von den Stoffen, welche sich im Holze finden, und dessen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff über das hinaus erhöhen, was man in der Cellulose antrifft, weiss man fast gar Nichts. Der oder die Stoffe, welche mit dem Namen von incrustirten Stoffen bezeichnet werden, Lignin, der Holzstoff des Botanikers, sind nie isolirt worden, müssen aber eine ganz andere Zusammensetzung als die Cellulose haben; denn die geringe Menge von Gerbstoffen, Fett, Harz und stickstoffhaltigen Stoffen, welche sich in den verschiedenen Hölzern finden, werden nicht im Stande sein, die elementare Zusammensetzung so zu ändern, dass sie so viel von der der Kohlehydrate (der Cellulose, des Mehlstoffes, des Holzgummi und mehrerer der Formel $n(C_6H_{10}O_5)$) abweichen, was man auch aus den nachfolgenden Analysen sehen wird.

A. Die elementare Zusammensetzung der Hölzer.

In Bezug auf die vorliegende Aufgabe habe ich das Holz der Buche, der Eiche, der Hagebuche, der Esche, der Birke, der Tanne und der Fichte untersucht.

Proben dieser Hölzer wurden auf die Weise genommen, dass eine Scheibe, ca. 3—4 Zoll dick, von dem Stamm nach dem Fällen abgesägt wurde. Die Scheibe wurde danach dem Diameter entlang überhauen, und mit einer Raspel von hartem Stahl raspelte ich dann gleichförmig kleine Stücke von der äusseren Kante bis zur Mitte des Holzes ab, nachdem zuerst die Rindeschicht desjenigen Theiles, welcher mit der Raspel in Berührung kam, entfernt war.

Das zu untersuchende Holz wurde gleich durch Metallnetze von verschiedener Feinheit gesiebt. Zu dieser Arbeit benutzte ich drei Siebe von verschiedener Feinheit:

das Sieb a, dessen Maschen eine Weite von 2 Mm. hatten,
" " b, " " " " " 1 " "
" " c, " " " " " 1/3 " "

Dadurch bekam ich ein Material von gleichförmiger Beschaffenheit und Grösse, das ich nach den Sieben mit der Feinheit a und b bezeichne, das heisst also, dass die Stückchen oder Splitter bei a eine Grösse zwischen 1 und 2 Mm., bei b zwischen $^1/_3$ und 1 Mm. haben. Die Raspel wurde jedesmal sorgfältig gereinigt, und was vom Holze zuerst abgeraspelt war, wurde weggeworfen, bis ich eine reine, gleichförmige Fläche hatte.

Dadurch, dass ich Asche- und Feuchtigkeitsbestimmungen aus den drei verschiedenen Feinheiten derselben Sorte von Holz ausführte, habe ich mich überzeugt, dass das Material gleichförmig war. Die Feinheit c (unter $^1/_3$ Mm.) habe ich nicht benutzt. Die Analyse wird am leichtesten mit dem Holze von der Feinheit b ausgeführt.

Die chemische Analyse des Holzes ist im folgenden Umfange ausgeführt worden: durch Gewichtsbestimmungen

a) der Feuchtigkeit (bei 110°—115°);
b) der Aschenbestandtheile;

c) durch Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in dem bei 115° getrockneten Stoff;
d) durch Bestimmung des Stickstoffs.

Was die Wassermenge der Hölzer betrifft, worüber man in forstwissenschaftlichen Werken sehr viel geschrieben findet, so variirt diese bedeutend, und viele Umstände wirken auf sie ein, z. B. die Zeit des Fällens, der Zeitraum seit dem Fällen, das Alter des Baumes, der Erdboden, die Feuchtigkeit der Luft u. s. w.; ich will auf Untersuchungen hierüber von Schübler, Hartig, Chevandier und Rumford hinweisen. Wenn man aber gesagt hat, dass Holz sich niemals vollständig durch künstliche Wärme, oder in jedem Falle erst, wenn es anfängt, braun zu werden, austrocknen lasse, so dürfte dies zweifelhaft sein. Hier, wie beim Austrocknen der meisten organischen Körper, ist 115° eine hinlängliche Temperatur zur Bestimmung der Feuchtigkeit. Man muss sich nämlich vergegenwärtigen, wie das Wasser, in die Zellenschichten des Holzes eingelagert, im Körper zugegen ist; es wird gegen das Ende des Trocknens durch die Zellenwand langsam diffundiren und bei der erwähnten Temperatur gewiss weggehen. Dass 100° zum Austrocknen nicht hinreichen, davon habe ich mich durch die nachfolgenden Versuche, die mit Eichenholz und Hagebuchenholz angestellt sind, überzeugt.

Nach 24stündigem Trocknen bei 100° zu constantem Gewichte gaben zwei Bestimmungen:

Eichenholz	a. 25,59 % Wasser b. 25,66 „ „	Hagebuche	a. 9,56 % b. 9,51 „

nach 12stündig. Trocknen desselben Stoffes bei 110°—115°:

Eichenholz	a. 25,81 % Wasser b. 25,80 „ „	Hagebuche	a. 9,82 % b. 9,76 „

und nach 24stündigem Trocknen bei 125°:

Eichenholz	a. 25,99 % Wasser b. 25,92 „ „	Hagebuche	a. 10,24 % b. 10,29 „

Bei der letzten Temperatur wurde das Holz, besonders das Eichenholz, sehr dunkel; das weisse Hagebuchenholz wurde aber auch sehr braun, und man merkte ausserdem den eigenthümlichen Geruch des Holzes, wenn es am Ofen stark

getrocknet ist. Ich versuchte, die Temperatur bis zu 140° zu steigern, sah aber dann, dass nach dem Verlaufe von drei bis vier Stunden eine theilweise Zersetzung eintrat, und beim Wägen fand ich keine übereinstimmenden Resultate mehr. Harzhaltiges Holz, wie Tannen- und Fichtenholz, bei einer höheren Temperatur als 120° zu trocknen, lässt sich auch nicht ausführen; bei diesen Hölzern bedeckt sich das Glas, worin das Trocknen vorgenommen wird, mit einer Harzschicht; sogar der Deckel des Glases ist auf der inneren Seite nach dem Trocknen mit der dünnen Schicht eines klebrigen Harzes überzogen.

Das Trocknen ist auf folgende Weise ausgeführt worden: ca. 2 Grm. des abgeraspelten Holzes (Feinheit b) wurden in einem kleinen Becherglase, mit Glas bedeckt, abgewogen; das Becherglas wurde dann in einen kupfernen Trockenkasten gesetzt, in welchem die Temperatur durch einen Thermoregulator (von Reichert) bei 115° constant gehalten wurde. Nach sechsstündigem Trocknen wurde das Glas in dem Exsiccator über starker Schwefelsäure abgekühlt, und das Wägen spätestens $^1/_2$ Stunde danach unternommen.

Wenige Stoffe sind hygroskopischer als fein zertheiltes trocknes Holz, weshalb dieselben Vorsichtsmaassregeln, welche beim Trocknen und Wägen von Filtern zu beobachten sind, natürlich auch hier gelten.

Gewöhnlich war das Trocknen nach Verlauf von sechs Stunden zu Ende gebracht, ich habe es aber immer während 12—15 Stunden fortgesetzt und Doppelbestimmungen vorgenommen. Wenn es auch etwas längere Zeit in Anspruch nahm, so war mir doch diese Bestimmung, besonders zum Zweck der Elementaranalyse, von so grossem Werthe, dass ich sie in keinem Falle unterliess.

Die Bestimmung der Aschenbestandtheile habe ich auf folgende Weise ausgeführt: 5 Grm. des zu untersuchenden Holzes wurden in einem grossen Platintiegel über einer kleinen Gasflamme so vorsichtig erhitzt, dass keine Entzündung eintrat.

Der Tiegel wurde zu dunkler Rothglühhitze gebracht.

In einzelnen Fällen, wie beim Eichenholz, war es nothwendig, nach dem ersten Glühen die Asche mit einigen Tropfen Wasser und ein wenig kohlensaurem Ammoniak zu durchfeuchten, bei 100° zu trocknen und dann zu erhitzen, um einen kleinen Kohlenüberrest zu entfernen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt. Man muss zur Elementaranalyse nur den gegebenen geraspelten Stoff anwenden, welcher bei 115° in einem kleinen Platinschiffchen 5—6 Stunden bis zu constantem Gewicht getrocknet ist.[1])

[1]) Das Gewicht des Holzes variirte zwischen 0,3 und 0,4 Grm. Das Platinschiff lag in einem kleinen Reagenzglase, und über dieses war ein grösseres Glas eingeschliffen, welches sich fast luftdicht anschloss und wie ein Deckel in den Trockenkasten selbst hinübergeschoben wurde. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wurde gewogen und das Trocknen wiederholt.

In dem hinteren Theile des Rohres verwendete ich eine kleine, 7—8 Cm. lange kupferne Spirale, welche das Platinschiffchen gegen das Kupferoxyd fest anhielt. Das letztere wurde in dem Rohre selbst ausgeglüht, während durch dieses reine und trockne atmosphärische Luft eingesogen wurde; nach einstündigem schwachen Glühen und folgendem Abkühlen im Luftstrome war das Rohr für die Elementaranalyse fertig.

Die Röhre zur Aufnahme der Verbrennungsprodukte waren die gewöhnlichen: ein U-förmiges Chlorcalciumrohr, in dem Theile, welcher gegen den Ofen gekehrt war, zu zwei Kugeln ausgeblasen, ein Liebig'sches Kugelrohr mit sechs Kugeln, ein U-Rohr mit festem Kalihydrat zur Aufnahme von Wasserdämpfen aus dem Kugelrohre, und ein Chlorcalciumrohr, welches mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt war.

Wenn das Verbrennungsrohr kalt geworden, und die Röhre zur Absorption damit verbunden war, wurde der hintere Stöpsel einen Augenblick abgenommen, das Platinschiffchen eingeführt, die kupferne Spirale nachgedrückt und das Rohr mit den Apparaten für die Zuleitung der Luft verbunden.

Während man durch den ganzen Apparat Luft langsam saugt, wird das Rohr, sowohl der Theil, welcher mit dem Kupferoxyd gefüllt war, als der hintere leere Theil gegen das Platinschiff hin erhitzt. Unterlässt man es, die Luft zu erhitzen, ehe sie über die Substanz geht, so kann sich leicht Wasser, und in einzelnen Fällen eine dünne Schicht theeriger Substanz im Vordertheile des Rohres absetzen, wäh-

Die Bestimmung des Stickstoffs. Wie gering auch die Menge des Stickstoffs in den verschiedenen Hölzern ist, so habe ich doch nach der Methode von Will und Varrentrapp mehrere Analysen ausgeführt, bei welchen ich denselben als Ammoniak bestimmt habe. Der Natronkalk war frisch ausgeglüht.

Durch sechs Analysen eines einzelnen Holzes (Buchenholzes) sah ich, dass die Methode, wie sie von Thibault[1]) empfohlen ist, durch Glühen in einem Rohre von Schmiedeeisen in einem Strome von Wasserstoff sehr gute Resultate gab, sogar für so kleine Mengen von Stickstoff.

Die Darstellung von Sauerstoff, sowohl zur Elementaranalyse, als zu den calorimetrischen Versuchen, geschah durch Erhitzen chlorsauren Kalis unter Zusatz von 4—5 Proc. pulverisirten, reinen Braunsteins.

Sowohl zur Elementaranalyse, als zu den calorimetrischen Versuchen wurde der Sauerstoff mit Kalilauge gewaschen.

Unten erwähnte Hölzer habe ich den Aschen- und Feuchtigkeitsbestimmungen, wie auch den Elementaranalysen unterworfen. In forstwissenschaftlichen Schriften findet man angeführt, dass das Holz mit dem Alter ärmer an Wasserstoff werde, dass der Trockenstoff der jungen Pflanzen demnach eine andere Zusammensetzung als der der älteren habe, und

---

rend im entgegengesetzten Falle durch den warmen Luftstrom ein langsames Verkohlen des Körpers eintritt, so dass die vollständige Zersetzung desselben später sehr erleichtert wird. Das Erhitzen des Stoffs selbst muss überaus langsam und mit grosser Sorgfalt geschehen. Bei so leicht zersetzbaren Stoffen wie Holz, bilden sich bald dieselben Produkte, als durch die trockne Destillation, wodurch die Bestimmung des Kohlenstoffs zu niedrig werden kann. Wenn die Verkohlung zu Ende gebracht ist, wird Sauerstoff durchgeleitet, und die Verbrennung in einem langsamen Strome dieses Gases vollendet. Die Menge verwendeten Sauerstoffs war bei jedem Versuche ca. 1 Liter. Die ganze Verbrennung dauerte 3 Stdn., die Menge der Luft, welche durch den Apparat ging, war ca. 5 Liter. — Ein kürzerer Verbrennungsofen mit 6—8 Bunsen'schen Lampen lässt sich zu dieser Art von Analysen nicht verwenden.

[1]) Vergl. Fresenius' quant. chem. Anal. 6. Aufl., 2. Bd., S. 72.

dass der Brennwerth desselben als eine Folge davon abnehme. Ferner meint man, dass derselbe Stamm sogar eine verschiedene Zusammensetzung in der grösseren oder kleineren Höhe von der Erde zeige, und dass die Beschaffenheit des Erdbodens, die Zeit des Fällens und mehrere Ursachen von Einfluss seien. Um womöglich diese Fragen durch die chemische Untersuchung zu erledigen, habe ich Proben von Eichenholz, Hagebuchenholz und Eschenholz untersucht, welche zu diesem Zwecke auf Kjärstrup (auf Lolland) gefällt waren.

Eichenholz. Quercus pedunculata.

No. 1. 180jährig, im Mai 1879 abgerindet und im Januar 1880 gefällt, hat im Walde bis zum Sommer 1880 gelegen. Empfangen und analysirt im Juni 1880.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 2 Fuss von der Wurzel	25,81 %	0,32 %	73,87 %
b. 30 „ „ „ „	11,75 „	0,38 „	87,87 „

No. 2. 180jährig, abgerindet und gefällt zur selben Zeit im Mai 1880. Empfangen und analysirt im Juni 1880.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 2 Fuss von der Wurzel	12,14 %	0,24 %	87,62 %
b. 30 „ „ „ „	11,67 „	0,28 „	88,05 „

Esche. Fraxinus excelsior.

No. 3. 40jährig, im Januar 1880 gefällt, hat bis zum Juni im Freien gelegen. Im Juni 1880 analysirt.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 2 Fuss von der Wurzel. Diameter $8^1/_2$ Zoll.	13,08 %	0,46 %	86,46 %
b. 30 Fuss von der Wurzel. Diameter $6^1/_2$ Zoll.	12,40 „	0,55 „	87,05 „

Anm. Innerhalb der Rinde fanden sich beim Empfange des Holzes eine ausserordentlich grosse Menge von Borkenkäfern.

Hagebuche. Carpinus betulus.

No. 4. ca. 50 Jahre, im Januar 1880 gefällt, die Höhe kann nicht angegeben werden; zerhauen und aufgestapelt im Freien.

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
10,64 %	0,49 %	88,87 %

No. 5. 70jährig, im Februar 1880 gefällt und geschnitten, in einem warmen Zimmer getrocknet aufbewahrt. Im Juni 1880 empfangen und analysirt.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 4 Fuss von der Wurzel. Diameter 5 Zoll.	10,78 %	0,46 %	88,81 %
b. 20 Fuss von der Wurzel. Diameter $3^3/_4$ Zoll.	11,12 „	0,36 „	88,52 „

No. 6. 70jährig, im Februar 1880 gefällt und geschnitten, in der Luft getrocknet. Juni 1880.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 4 Fuss von der Wurzel. Diameter $6^3/_4$ Zoll.	11,51 %	0,48 %	88,01 %
b. 25 Fuss von der Wurzel. Diameter 6 Zoll.	11,48 „	0,42 „	88,10 „

Buche, Fagus silvatica, die unser wichtigstes Brennholz liefert, und deren Bedeutung als solches jetzt in Dänemark 4—5 Mal[1]) so gross ist, als die aller anderen Hölzer zusammen, habe ich von dem jetzt verstorbenen Herrn A. C. Quade, Maltrup, Hardenberg, in sorgfältig ausgenommenen Proben erhalten.

Der Erdboden war Geschiebethon, und der Wald war in einer ausgezeichneten Cultur.

No. 7. 40jährige Buche, 1 Fuss über der Erde abgeschnitten, auf 7 Zoll fetter Erde mit einer Unterlage von rothem Sande, etwas hoch liegendem Boden, gewachsen. Mitte April 1881 gefällt, im Mai desselben Jahres analysirt. Diameter 6 Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
15,97 %	0,55 %	83,48 %

No. 8. Ebenfalls 40jährige Buche, 2 Fuss über der Erde abgeschnitten, auf einem horizontalen, doch nicht niedrigen Terrain mit 11 Zoll Dammerde und Unterlage von Lehm mit Sand gemischt. Im Januar 1881 gefällt, lag sie im Walde und wurde im Mai 1881 analysirt. — Diameter des Stammes 5 Zoll, demnach um 1 Zoll kleiner als No. 7, das Holz überall hart und schwierig zu raspeln, während No. 7 sehr weich und anscheinend saftvoller ist.

Enthält:	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
	11,28 %	0,46 %	88,26 %

No. 9. 60jährige Buche, auf einem horizontal liegenden Terrain mit Unterlage von 9 Zoll, einer Mischung von Dammerde, Sand und Lehm, gewachsen, im April 1881 gefällt. 2 Fuss über der Erde abgeschnitten. Im Mai 1881 analysirt. Diameter $9^1/_2$ Zoll.

Enthält:	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
	19,29 %	0,44 %	80,27 %

[1]) Nach Dr. P. C. Müller's Skovbrügstatistik, 1881, berechnet.

No. 10. 60—70jährige Buche, auf einem etwas niedrig liegenden Terrain mit 6 Zoll Dammerde, 8 Zoll grauem und blauem Sandahl auf einer etwas mit Sand gemischten Unterlage. 3 Fuss über der Erde im Februar 1881 abgeschnitten.

Im Mai 1881 analysirt. Diameter $8^1/_2$ Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
12,93 %	0,56 %	86,51 %

No. 11. 100—130jährige Buche von einem niedrig liegenden Terrain mit 19 Zoll schwarzer Dammerde auf einer Unterlage von gelbem Sande, Anfangs März 1881 1 Fuss über der Erde abgeschnitten.

Diameter 16—17 Zoll. Im Mai 1881 analysirt. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
13,09 %	0,38 %	86,53 %

Ferner habe ich Buchenholz untersucht, auf starkem Kalkboden gewachsen.

No. 12. ca. 100jähriges von Petersvärft bei Vordingborg. Die Probe ca. 1 Fuss über der Erde von einem Baume genommen, welcher in geschlossener Stellung gestanden, die doch periodenweise vor ca. 25 Jahren sehr gespannt und während der ersten 15 Jahre unter dem Drucke der Mutterbäume gewesen ist. Zu Ende April 1881 umgehauen. Diameter 18—20 Zoll.

Analyse von Ende Mai 1881. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
11,16 %	0,56 %	88,28 %

Der betreffende Forstbeamte, der Forstrath Sarauw, sandte mir ferner eine Probe des Erdbodens, welcher unmittelbar von der Wurzel des Baumes genommen war, indem bis zur Tiefe von $2^1/_2$ Ellen ein Loch gegraben und Proben der verschiedenen Erdschichten beigelegt waren. Es fanden sich ca. 1 Zoll Laubdecke, 9 Zoll Humus, 14 Zoll mit Humus gemischte Erde und 36 Zoll stark gemischter Lehm. Die letzt erwähnte Mischung veränderte sich nicht in dieser Tiefe, es ist aber wahrscheinlich, dass die Kalkmenge in grösserer Tiefe vermehrt wird. Nach der Untersuchung dieser Erdmischung, von welcher 36 Zoll Lehmschicht, wird sie als ein guter Mergel anzusehen sein; sie enthält nämlich:

24,6 % Kreide,
46,7 „ Sand und
28,7 „ Thon.

Endlich habe ich:

No. 13. **Birkenholz**, Betula alba, untersucht.
50jährig, hat ca. 1/2 Jahr in der Luft unter einem Dache gelegen. Diameter 6 1/2 Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
10,32 %	0,26 %	89,42 %

No. 14. **Tanne**, Pinus silvestris.
40jährig, hat ein Jahr an der Luft gelegen. Durchmesser 6 Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
12,10 %	0,24 %	87,66 %

No. 15. Gemeine **Rothfichte**, Pinus abies.
40jährig, hat an der Luft ca. ein Jahr gelegen. Durchmesser 7 Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
12,27 %	0,32 %	87,41 %

Die letzten drei Hölzer aus dem südlichen Schweden.

Was diese Resultate betrifft, habe ich zu bemerken, dass die Bestimmung der Feuchtigkeit bei 115° so schnell nach dem Empfange der Proben unternommen ist, dass die Zahlen für den Zeitpunkt gelten, welcher in jedem Falle angeführt ist.

Ueber die Menge des Wassers in den Hölzern finden sich in der fortwissenschaftlichen Literatur viele Untersuchungen von Th. Hartig, Rumford, Chevandier, Winkler und Mehreren, und die Feuchtigkeitsmenge des Holzes muss immer von mehreren Verhältnissen, wie der Zeit des Umhauens, der Beschaffenheit der Luft, dem Aufbewahrungsort u. s. w. abhängig sein, so dass es nicht möglich ist, die Grenzen anzugeben.

Mit der Asche habe ich nur qualitative Proben unternommen und die gewöhnlichen Bestandtheile, kohlensaure Alkalien, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, wie auch in mehreren Fällen recht bedeutende Mengen Mangan gefunden. So enthielt die Asche der Hagebuche No. 6 sehr viel Mangan, während die Hagebuche No. 4, an demselben Orte gewachsen, nur eine geringe Menge davon enthielt. Von den fünf erstgenannten Buchenholzproben gab nur No. 11 eine bräunliche Asche, von dem Gehalte an Manganoxyden herrührend, in den anderen fanden sich nur Spuren davon. Die

Asche der Buche No. 12 löste sich in wenig Wasser theilweise mit einer grünlichen Farbe auf, von ein wenig gebildetem mangansaurem Kali herrührend. Die grösste Menge fand sich doch in der Asche der Rothfichte No. 15, welche von dem gebildeten Manganoxyd braun war.

Eine Vergleichung der elementaren Zusammensetzung der Hölzer muss an den bei einer bestimmten Temperatur, nämlich 115°, getrockneten Proben geschehen.

Die nachfolgenden Tabellen geben eine Uebersicht der Menge von Kohlenstoff, Wasserstoff, Aschenbestandtheilen, Stickstoff und Sauerstoff (der letzterwähnte Stoff aus der Differenz bestimmt).

Die elementare Zusammensetzung der oben erwähnten Hölzer. Bei 115° getrocknet.

Tabelle I.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.
Eiche No. 1a.	50,53 50,58	5,91 5,98	43,07	0,48
„ 1b.	49,60 49,81	6,05 6,18	43,75	0,43
„ 2a.	50,19 50,23	6,02 5,97	43,51 [1]	0,28
„ 2b.	50,20 50,15	5,93 6,16	43,46	0,32
Berechnete Mittelzahl	50,16	6,02	43,45	0,37

Tabelle II.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.
Esche No. 3a.	49,91 49,64	6,27 6,25	43,44 [2]	0,53
„ 3b.	48,77 48,39	6,23 6,35	44,51	0,62
Berechnete Mittelzahl	49,18	6,27	43,98	0,57

[1]) Stickstoff bestimmt in No. 2a: 0,09 %.
[2]) Stickstoff bestimmt in No. 3a: 0,07 %.

Tabelle III.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.
Hagebuche No. 4	48,79	6,18		
	48,99	6,14	44,43	0,55
	48,86	6,09		
„ 5a.	49,70	6,28	43,83 [1])	0,52
	49,27	6,06		
„ 5b.	48,25	6,21	44,76	0,41
	48,89	6,30		
„ 6a.	49,29	6,30	43,92	0,54
	49,24	6,20		
„ 6b.	48,66	6,18	44,55	0,48
	48,90	6,19		
Berechnete Mittelzahl	48,99	6,20	44,31	0,50

Tabelle IV.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.
Buche No. 7	49,13	6,11	0,08	44,03	0,65
„ 8	49,19	6,13	0,08	44,08	0,52
„ 9	49,14	6,16	0,09	44,07	0,54
„ 10	49,01	6,07	0,10	44,18	0,64
„ 11	49,03	6,06	0,11	44,36	0,44
„ 12	48,87	6,14	0,06 [2])	44,29	0,64
Berechnete Mittelzahl	49,06	6,11	0,09	44,17	0,57

Tabelle V.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.
Birke No. 13	48,96	6,02	0,10	44,67	0,29
	48,81	6,11			
Mittelzahl	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29
Tanne No. 14	50,45	5,90	0,05	43,39	0,28
	50,28	5,95			
Mittelzahl	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28
Fichte No. 15	50,21	6,24	0,04	43,08	8,37
	50,42	6,16			
Mittelzahl	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37

[1]) Stickstoff in No. 5a bestimmt: 0,06 %.

[2]) Durch Glühen im Glasrohr mit Natronkalk 0,058 % Stickst. gef.

Meine Analysen über dänische Hölzer stimmen überein mit den umfassenden und grossen Arbeiten von Chevandier: „Recherches sur la composition élémentaire des différents bois“, die 1846 und 1847 der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt wurden, wie auch mit den Angaben von Brix (von 1853) in seinen: „Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigsten Brennstoffe des preuss. Staats“, — den zwei bedeutendsten Arbeiten auf diesem Gebiete.

Die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs variirt für dasselbe Holz in der Probe, je nachdem sie an der Wurzel oder am Gipfel genommen ist, wie die Analysen der Eiche, der Esche und der Hagebuche es zeigen. Bei den Proben der Buche, wo ich es nicht für nothwendig hielt, Doppelbestimmungen auszuführen, finden sich ungefähr dieselben Zahlen für die fünf ersten Sorten, welche an demselben Orte gewachsen sind, während Buchenholz, auf Kalkgrund gewachsen, von jenen abweicht. Chevandier führt dieselbe Beobachtung für Holz an, das auf Kalkunterlage gewachsen ist, und findet für die oben genannten Hölzer immer eine geringere Menge von Kohlenstoff.

Ich will hinzufügen, dass sowohl Chevandier als Brix die Rinde des Holzes nicht entfernt haben, wodurch ich mir den höheren Gehalt an Aschenbestandtheilen und an Stickstoff erkläre, welcher sich in oben erwähnten Abhandlungen angegeben findet.

Die Menge des Stickstoffs schätzt Chevandier über oder gegen 1 %, während ich bei meinen Versuchen nur ungefähr 0,1 %, also zehn Mal weniger, finde. Dass sich 1 % Stickstoff in Hölzern findet, muss ich stark bezweifeln. Man wird sich erinnern, dass es beinahe die entsprechende Menge ist, welche sich z. B. in Getreidesorten, wie Gerste, findet, und einfache Proben, mit annäherungsweise denselben Mengen dieser Stoffe ausgeführt, werden schon zeigen, dass die Stickstoffverbindungen im Holze in weit geringerer Menge enthalten sind. Den obenstehenden Tabellen zufolge fand ich die Menge des Stickstoffs so gering, dass ich keine Bestimmungen mit den einzelnen Holzproben ausführte; wäre

es möglich, auf chemischem Wege einen wesentlichen Unterschied innerhalb derselben Sorte von Holz darzuthun, so würde doch kaum die oben erwähnte analytische Methode benutzt werden können.

Was die Analysen von Schödler und Petersen betrifft, so behauptet Nördlinger, dass eine vollständige Verbrennung des Holzes kaum stattgefunden habe, und die Menge des Kohlenstoffs ist auch durchgängig niedriger, als bei meinen Untersuchungen.

Ich hatte gedacht, dass eine weitergehende Untersuchungsreihe von Hölzern einiges Licht verbreiten werde über die Menge von Stoffen, welche die Kohlenstoffmenge im Holze über die Zusammensetzung der reinen Cellulose und ähnlicher Stoffe erhöhen; dieses ist mir aber nicht gelungen. Bei gegenwärtiger Abhandlung lag es auch ausserhalb meiner Aufgabe, deren Hauptgewicht sich auf die Bestimmung der Verbrennungswärme genannter Hölzer concentrirt.

B. Die calorimetrischen Versuche.

Beschreibung des Calorimeters und der Untersuchungsmethode.

Das Calorimeter. Das von mir benutzte Calorimeter zur Bestimmung der Verbrennungswärme habe ich, wie die beigefügte Zeichnung es erläutert, construirt.

Die Verbrennungskammer *a* besteht aus dünnem Kupferblech und hat eine etwas konische Form; oben, wo ein dünner messingener Rand festgelöthet ist, ist sie 9 Cm., unten 7,3 Cm. breit. Der Deckel *b*, aus Kupferblech von derselben Dicke gebildet, geht mit einem Rande ein wenig über die Kammer *a* hinaus; es ist eine dünne Messingkante, 1,3 Cm. hoch, angelöthet, und in diese ist ein feiner Schraubengang eingedreht, welcher luft- und wasserdicht den Deckel mit der Verbrennungskammer verbindet.

In den Deckel sind drei kupferne Rohre, *c*, *d*, *f*, mit Silber eingelöthet. Der Querschnitt des Rohres *c* ist 0,6 Cm., die Höhe 8,3 Cm.; es geht 1 Cm. tief in die Verbrennungskammer und endigt oben mit einem kleinen Falz.

Das Rohr *d*, Querschnitt 1,6 Cm., Höhe 7,3 Cm., ist oben luftdicht mit einer dünnen Glasplatte bedeckt, welche von derselben Grösse als die innere Weite des Rohres geschliffen und in einer Entfernung von 0,2 Cm. von der obersten Kante des Rohres eingekittet ist.

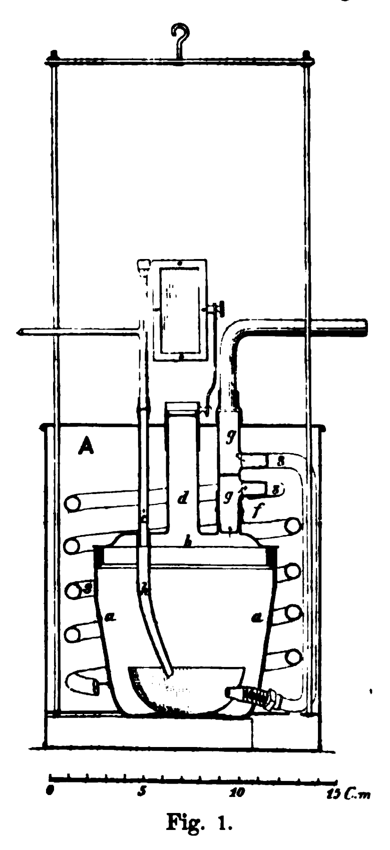


Fig. 1.

Das Rohr *f* ist 1,5 Cm. hoch und hierin ist das Rohr *g* sorgfältig eingeschliffen, welches wie ein Stöpsel in *f* hinuntergeht. Das Rohr *g* ist 7,5 Cm. hoch, in der Mitte ist eine kupferne Platte eingeschmolzen und das spiralförmige Abkühlungsrohr *s* ist, jedes auf seiner Seite, in diese Platte eingelöthet. Das Abkühlungsrohr besteht aus fünf Spiralwindungen und ist aus möglichst dünnem Kupfer construirt.

Ueber das Rohr *c* hinaus, welches 1 Cm. tief in die Verbrennungskammer hinuntergeht, wird ein dünnes Kupferrohr *h* gedrückt, welches gegen die Mitte der Kammer eingebogen ist; unten ist es etwas schmäler und schräge abgeschnitten. Etwa 1 Cm. von seiner untersten Kante steht eine kleine Platinschüssel, 6 Cm. breit, 2,5 Cm. hoch, unmittelbar auf dem Boden der Verbrennungskammer.

Die Verbrennungskammer ruht, nachdem der Deckel festgeschraubt und das Abkühlungsrohr damit verbunden worden ist, auf einem 1,5 Cm. hohen Dreifuss von dünnem Messingblech innerhalb des offenen kupfernen Cylinders *A*.

Dieser Cylinder, der von dünnem Kupferblech, 17 Cm.

hoch und 14,5 Cm. im Durchmesser ist, fasst ungefähr $2^1/_2$ Liter, ist mit einer umgebogenen Kante und mit einem dünnen kupfernen Deckel versehen. Der letztere besteht aus zwei Theilen, die über einander geschoben werden können, so dass der grössere ungefähr 1 Cm. unter den andern hineingeht, und, wenn dieses ausgeführt ist, schliessen halbkreisförmige Oeffnungen fest um die Röhren *c*, *d*, *g*. Durch die grössere Hälfte des Deckels geht der Rührapparat, zwei dünne messingene Stangen, welche, oben mit einer Querstange zusammengehalten, unten einen horizontalen, dünnen Messingring tragen. Der Ring ist an dem aufwärts gehenden Theile des Abkühlrohrs durchbrochen.

In dem anderen Theile des Deckels ist ein Loch für das Thermometer, welches auf der Zeichnung nicht gesehen wird; es reicht mit seiner Kugel bis zur Mitte des Cylinders *A* hinab.

Die kleinen Röhren von der Verbrennungskammer, welche ungefähr 0,8 Cm. über den Deckel hinausragen, tragen folgende Apparate: *c*, ein —| förmiges Rohr; an dem einen Zweige ist dieses mit einem guten Stöpsel verschlossen, mit dem anderen Zweige wird es durch einen Kautschukschlauch auf dem Rohre *c* festgehalten, *d* ist durch einen senkrecht durchschnittenen Tubus abgeschlossen, und über diesen ist ein kleiner Spiegel angebracht, welcher, unter einem angemessenen Winkel gestellt, den Gang der Verbrennungen zeigt, und *g* ist entweder mit einem umgebogenen Rohre, welches die Verbrennungsprodukte wegführt, wie es auf der Zeichnung angegeben ist, oder mit einem |— förmigen Rohr versehen, so dass die Temperatur des Verbrennungsgases mit einem empfindlichen Thermometer geprüft werden kann.

Zur Isolirung des oben beschriebenen kupfernen Calorimeters habe ich zwei messingene Cylinder, den einen in dem andern, benutzt, dem Calorimeter von J. Thomsen[1]) ähnlich; ich habe sie nicht in die Zeichnung aufgenommen. Das kupferne Calorimeter ruht auf einem dünnen, 3 Cm. hohen messingenen Dreifuss im inneren Cylinder; dieser ist 21 Cm.

[1]) Pogg. Ann. 1873, 148, 184 ff.

hoch und 20 Cm. breit und steht ebenfalls auf einem dünnen, 2 Cm. hohen Dreifuss aus Messing innerhalb des äusseren Messingcylinders, welcher 23 Cm. hoch und 24 Cm. weit ist. Die Luftschicht, welche den inneren Kupfercylinder umgiebt, wird 2,7 Cm., oben am Deckel 2 Cm., zwischen den beiden Messingcylindern ist sie 2 Cm. Die Cylinder sind oben mit einem dünnen Deckel von Messingblech verschlossen, welcher, wie der innere Deckel, aus zwei Theilen besteht, von welchen der eine den anderen bedeckt.

Die Cylinder sind polirt und werden sorgfältig blank gehalten; um sie vor Oxydation zu schützen, sind sie gefirnisst.

Das Thermometer. Das benutzte Quecksilberthermometer war ein Normalthermometer, wo jeder Grad eine Länge von 0,4 Cm. hat und in 10 Thle. eingetheilt ist, der Quecksilberbehälter ist cylindrisch, der Durchmesser 5 Mm., die Länge 20 Mm. Ich habe es vor den Versuchen sorgfältig geprüft, da die Genauigkeit der Resultate völlig davon abhing.

Mit Hülfe eines vorzüglichen Kathetometers mit Fernrohr, dessen Objectiv 30 Cm. Focus hat und mit Fadenkreuz versehen ist, habe ich zuerst die Genauigkeit der Thermometerscala für 0—100° mit 5° zwischen jeder Messung, dann von 10—30° durch Ablesen mit Nonius für jeden einzelnen Grad sorgfältig untersucht, und endlich habe ich mit Hülfe einer Mikrometerschraube, welche auf dem Kathetometer angebracht ist, und bei der die Höhe des Schraubenganges $^1/_2$ Mm. entspricht, Zehntel von jedem Grade zwischen 15° und 20° gemessen. Diese Messungen zeigten mir, dass die Scala mit Hülfe einer Theilungsmaschine von noch grösserer Genauigkeit als die des Kathetometers eingetheilt war, denn die Abweichung der Masse zwischen den einzelnen Theilen ist unmerklich; die vom Millimetermaasse ist so gering, dass der Fehler, welcher hierdurch stattfinden kann, innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt.

In schmelzendem Eise geprüft, zeigt das Thermometer + 0,4° und hat bei einem Drucke von 760 Mm. einen Kochpunkt von 100,6°; dies ist ganz gewiss ein Fehler; denn

dadurch wird jeder einzelne Grad um 0,002 zu klein. Ich werde später erwähnen, dass ich bei meinen Beobachtungen diesen kleinen Fehler nicht zu berücksichtigen brauche.

Endlich habe ich das Thermometer durch das Kalibriren des Glasrohres untersucht. Ein kleines Stück der Quecksilbersäule wurde losgestossen, und die Weite des Rohres wurde auf gewöhnliche Weise durch das Verschieben des Quecksilberfadens untersucht; auch diese Probe bestand das Thermometer völlig.

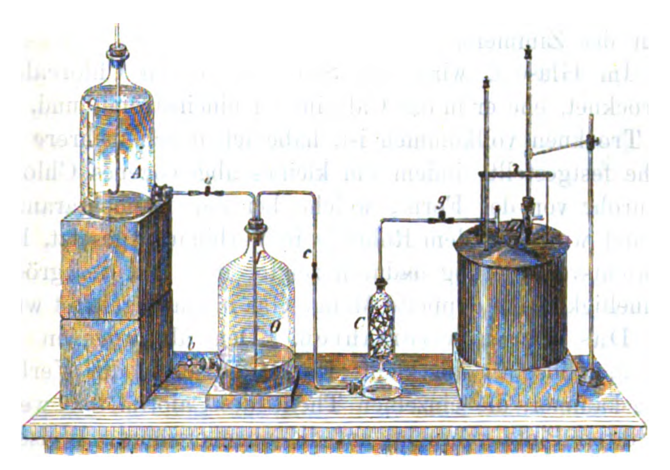


Fig. 2.

Das Gasometer und der Apparat für Zuführung des Sauerstoffs bestand aus zwei grossen gläsernen Flaschen, deren jede 6 Liter fasste; sie wurden so aufgestellt, wie es die Zeichnung (Fig. 2) erläutert.

Die Flasche *O* wird zuerst mit destillirtem Wasser gefüllt. Der Hahn *a* wird verschlossen, *b* geöffnet, und das Rohr *c* mit dem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung gesetzt. Zur selben Zeit ist die Flasche *A* (eine sog. Mariotte'sche Flasche) mit ihrer Mündung unter den Hahn *b* gestellt, so dass das Wasser aus *O* in *A* zurückläuft. Die Verbindung zwischen den einzelnen Theilen geschieht durch gute Kautschukschläuche, und ich habe mich durch vorläufige Versuche überzeugt, dass die Länge des Rohres *f* der Schnelligkeit

angemessen war, womit der Sauerstoff in die Verbrennungskammer strömen sollte. Die benutzten gläsernen Röhren hatten 6 Mm. Durchmesser (im Lichten).

Der Sauerstoff, wie oben angegeben, dargestellt, wird in einem grösseren, 60 Liter fassenden Gasometer aufbewahrt und durch Waschen mit 30proc. Kalilauge gereinigt. ehe er in die Flasche *O* eintritt. Das grosse Gasometer ist im Arbeitslokal aufgestellt, und das Wasser, welches den Sauerstoff in die Flasche *O* hineinpresst, hat immer einen Tag und eine Nacht da gestanden, besitzt also die Temperatur des Zimmers.

Im Glase *C* wird der Sauerstoff durch Chlorcalcium getrocknet, ehe er in das Calorimeter hineinströmt, und, dass das Trocknen vollkommen ist, habe ich durch mehrere Versuche festgestellt, indem ein kleines abgewogenes Chlorcalciumrohr von der Form, welche bei der Elementaranalyse benutzt wird, mit dem Rohre *g* in Verbindung gesetzt, keine Gewichtsveränderung dadurch zeigte, dass mit der grössten Schnelligkeit die doppelte Menge Gas hindurchgeleitet wurde.

Das Versuchsverfahren. Den abgewogenen Stoff legt man lose in die kleine Platinschüssel in der Verbrennungskammer, die einzelnen Theile des Calorimeters werden auf ihren Platz gebracht, auf die oben erwähnte Weise zusammengefügt und mit dem Sauerstoff-Apparat in Verbindung gesetzt, worauf der Hahn *a* geöffnet wird. Das Wasser. welches die Verbrennungskammer umgiebt, ist abgewogen und auf eine Temperatur gebracht, die ungefähr ebenso viel unter der Temperatur der Luft liegt, als man annehmen kann, dass die Wärme am Schluss der Versuche darüber steigen wird. Das Wasser wird in das Calorimeter gebracht, mit dem Rührapparate, der senkrecht auf und nieder mit Hülfe eines Flaschenzuges bewegt werden kann, umgerührt, das Thermometer wird hineingesetzt, und die Temperatur vorläufig · durch Kathetometer abgelesen. Der Hahn am Rohre *g* wird nun schwach geöffnet, in die Verbrennungskammer etwas Sauerstoff, ungefähr $^1/_2$ Liter, geleitet, wonach der Sauerstoffstrom unterbrochen wird. Nach dem Verlaufe von etwa zwei Minuten wird der Wärmegrad wieder

abgelesen und augenblicklich notirt, ein kleines Stück Holzkohle von einem Gewichte von $^1/_3$—$^1/_2$ Mgrm. wird bereit gehalten, durch eine kleine Weingeistlampe zum Glühen gebracht, darauf durch das —| förmige Rohr, dessen Pfropf schnell wieder aufgesetzt wird, in die Verbrennungskammer geworfen, und unmittelbar danach wird Sauerstoff eingelassen.

Dass die Verbrennung eingeleitet ist, wird durch den Spiegel über dem Calorimeter gesehen, und sie wird dann so gleichförmig in Gang gehalten, als der brennbare Körper es verlangt. Einige Uebung wird erfordert, um die einzelnen, auf einander folgenden Arbeiten schnell und sicher auszuführen; ehe mir dies gelang, musste ich viele Versuche anstellen.

Von grosser Wichtigkeit ist es, dass der organische Körper nicht auf einmal verbrenne, sondern dass die Verbrennung nur an einem Punkte eingeleitet werde und sich sodann von einem Theile zum anderen langsam verpflanze. Die Schnelligkeit des Sauerstoffstromes kann deswegen nicht constant, sondern muss im Anfange langsam, später stärker sein, und die Verbrennung wird die ganze Zeit am Spiegel beobachtet, was sehr leicht ist, da der Boden der Verbrennungskammer, wo die Platinschüssel steht, völlig erleuchtet wird.

Da die Hauptmenge der entwickelten Wärme sich dem Wasser in dem oberen Theile des Calorimeters mittheilt, so muss der Rührapparat die ganze Zeit in Bewegung gehalten werden, um einen Wärmeverlust zu verhindern.

Nach dem Verlaufe von ungefähr drei Minuten ist die Verbrennung beendet, man unterbricht den Sauerstoffstrom, und das Wasser wird gut umgerührt. Eine Minute danach wird das Thermometer abgelesen, das Wasser wieder umgerührt, und dieses wiederholt sich mit einem Zwischenraume von zwei Minuten, derart, dass das letzte Ablesen fünf Minuten nach dem Schlusse der Verbrennung unternommen wird.

Zwischen den beiden letzten Ablesungen war da selten ein Unterschied, und die Wärme in den einzelnen Theilen des Apparates muss zu der Zeit gleichmässig vertheilt worden sein.

Das Arbeitslokal war gegen Norden gelegen, und bei der Ausführung der Versuche beobachtete ich nur unwesentliche Veränderungen in der Temperatur der Luft zwischen den einzelnen Versuchen. Die Lufttemperatur wurde immer am Anfange jedes Versuchs an einem empfindlichen Thermometer abgelesen.

Berechnung der Versuche. Der Werth des Wassers im Calorimeter wird so berechnet:

Der Kupfercylinder mit Deckel u. der kleine Fuss wiegen	628	Grm.
Die Verbrennungskammer mit Deckel und Kühlrohr	900	„
Der Rührer u. der Theil der Stangen, der in's Wasser kommt	22	„
zusammen	1550	Grm.
welches, mit der spec. Wärme des Kupfers 0,095, multiplicirt, ein Aequivalent von Wasser giebt	147,25	Grm.
Die Platinschüssel wiegt 20,6 Grm., mit 0,032, der spec. Wärme des Platins, multiplicirt	0,65	„
	147,90	Grm.
Endlich das Thermometer mit Glas = 1 Grm. (das genaue Gewicht des Quecksilber kenne ich nicht, es ist gegen 15 Grm.). In Allem	148,90	Grm.

Die Menge von Wasser, welche nothwendig war, um das Calorimeter zu umgeben, betrug 1800 Grm., und um die Berechnung zu erleichtern, wog ich 1851,1 Grm. Wasser ab, wodurch die gesammte Wassermenge des Calorimeters = 2000 Grm. wurde. Die Oberfläche des Wassers ist dann $1^1/_2$ Cm. vom Deckel entfernt.

Bei der Verbrennung von 2 Grm. eines Körpers im Calorimeter giebt die gefundene Differenz der gemessenen Temperaturen gerade die Wärmeeinheiten an.

Die Berechnung ist damit abgeschlossen, und ich werde zeigen, dass die einzelnen Umstände, welche auf das endliche Resultat einwirken können, wenig Bedeutung haben.

Wegen der guten Isolirung des Calorimeters, wovon ich mich durch vorausgehende Messungen überzeugt habe, war ich völlig im Stande, das Wasser auf constanter Temperatur innerhalb des Zeitraumes, den jeder einzelne Versuch erforderte, zu erhalten; da die Versuche ausserdem mit Wasser

gemacht wurden, welches sich dem Wärmegrad der umgebenden Luft so viel näherte, dass die Anfangstemperatur immer eben so viel unter dem Wärmegrad der Luft lag, als die Schlusstemperatur über demselben, so kann, was die Wärmeausstrahlung und die Wärmeleitung betrifft, jede Correction unterbleiben.

Die Zeit eines einzelnen Versuchs, der Verbrennung und des Ablesens, umfasst ungefähr acht Minuten, und der Fehler beim Ablesen beträgt, wegen der Genauigkeit des Kathetometers, nicht über 0,005°.

Durch den Sauerstoffstrom, welcher in das Calorimeter eintritt, wird eine gewisse Wärmemenge zugeführt; da aber die Verbrennungsprodukte, deren Volum von dem des zugeführten Sauerstoffs nicht viel abweicht, aus dem Calorimeter mit einem Wärmegrad, welcher der Schlusstemperatur ähnlich ist, gehen, so wird die Zufuhr von Wärme durch die Menge Wärme, welche weggeführt wird, aufgehoben.

Eine bestimmte Wärmequelle ist die kleine Kohle, welche die Verbrennung einleitet. Sie wiegt gegen $^1/_2$ Mgrm., und, angenommen, dass sie im Calorimeter völlig verbrennt, wird der in diesem entwickelte Wärmegrad, wenn der Versuch auf die oben erwähnte Weise gemacht wird, um 0,002° vermehrt sein (die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu 8000 angenommen). Ein Fehler von so geringer Grösse kann aber nicht gemessen werden, und da jeder einzelne Grad des Thermometers um 0,002 zu klein war (für 4° ist die Wärmemenge demnach 0,008 zu niedrig), so bleibt noch ein Unterschied von 0,006° übrig. — Durch die Bewegung des Rührapparates wird nicht so viel Wärme mitgetheilt, dass sie beobachtet werden kann.

Es ist gesagt worden, dass bei den Versuchen von Favre und Silbermann über die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs auf die specifische Wärme des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen und auf die Wärme, womit die Verbrennungsprodukte entweichen, keine Rücksicht genommen ist[1]); wenn man aber eine vollständige Verbrennung

[1]) F. Fischer, Chem. Technol. der Brennstoffe, Dingl. polyt. Journ. **234**, 390.

bedingung der richtigen Beobachtung erfüllt, und das oben Angeführte kann auf keine merkbare Weise darauf einwirken.

Ehe ich die unten stehenden Versuche ausführen und das Calorimeter construiren konnte, musste ich die beste Methode der Verbrennung des Holzes untersuchen. Dies habe ich in einfachen gläsernen Geräthen ausgeführt, und ich habe die Methode wiederholt geändert. Es kam mir gleich als das Erspriesslichste vor, den brennbaren Körper über dem Sauerstoffstrom anzubringen, so dass der Sauerstoff von unten her zugeführt wurde, indem das Holz auf einem kleinen metallenen Netze, ganz wie in einem Ofen, lag. Die Versuche misslangen jedoch, obgleich sie mit dem Brennmaterial von verschiedener Grösse, mit Röhren von verschiedener Weite und mit einem Sauerstoffstrome von verschiedener Schnelligkeit angestellt wurden. Immer bildete sich reichlich Kohle, welche nicht verbrannte. Dasselbe Resultat erhielt ich, wenn ich den Sauerstoff von oben zuführte und das Verbrennungsgas unten ableitete. Die Verbrennung dauert hier einen Augenblick, und es bildet sich viel Kohle, welche nicht verbrennt.

In Dingler's polytechnischem Journal Bd. 234, S. 390 (auch Ber. Berl. chem. Ges. 1879, S. 1694, und Zeitschr. f. analyt. Chem. 1880, S. 476) findet sich ein Apparat, nach der Construction F. Fischer's, beschrieben, durch welchen auf die letzt erwähnte Weise vollständige Verbrennung erzielt wurde. In diesen Apparat wurde Sauerstoff von oben her geleitet, und die Verbrennungsprodukte bewegten sich abwärts in einen schmalen Kühlraum und dann durch ein gerades Rohr oben aus dem Apparate. Die Verbrennungsprodukte wurden von Chlorcalcium und Kalilauge absorbirt, über glühendes Kupferoxyd und dann durch Chlorcalcium und Kalilauge geleitet, während der übrig gebliebene Sauerstoff in einen Gasometer aufgenommen, gemessen und wieder benutzt wurde.

Die Berechnung wurde nach den Zahlen von Favre und und Silbermann resp. für die Verbrennungswärme des

Kohlenstoffs, des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs ausgeführt, mit Berücksichtigung der Wärme, welche die Luftarten hatten, als sie aus dem Calorimeter entwichen.

Bis einige Versuche mit diesem Apparat ausgeführt vorliegen — bisher ist Nichts hiervon mitgetheilt worden — muss ich aussprechen, dass er meines Erachtens gar nicht angewendet werden kann.

Ein anderes Verfahren, welches zur Untersuchung der Verbrennungswärme fester Stoffe vorgeschlagen worden ist, beruht auf einer Verbrennung des Körpers mit chlorsaurem Kali und Braunstein und ist zuerst von Frankland, später von F. Stohmann[1]) beschrieben und von C. v. Rechenberg[2]) bei einer ausführlichen Untersuchung über die Verbrennungswärme von Kohlehydraten, organischen Säuren und mehreren festen Kohlenwasserstoffen angewandt worden. Auch diese Methode habe ich versucht; einzelne Versuche überzeugten mich aber schnell davon, dass ich auf diesem Wege kein Resultat erreichen könnte. So brauchbar dieses Verfahren auch in gewissen Fällen sein mag, so kann man doch eine Untersuchungsmethode nicht empfehlen, von welcher der Verfasser selbst sagt, dass man im glücklichsten Falle von zehn Versuchen fünf benutzen kann, die das Berechnen einer brauchbaren Durchschnittszahl zulassen.

Als Schlussresultat meiner unternommenen Versuche construirte ich das oben beschriebene Calorimeter; aber erst, als das kleine metallene Rohr, welches den Sauerstoff unmittelbar zum brennbaren Körper führte, zugefügt war, wurde eine vollständige Verbrennung erreicht. Eine ähnliche Construction hat Scheurer-Kestner[3]) zur Verbrennung von Kohlen angewandt.

Dass die Verbrennungskammer geräumig sein muss, so dass ein Ueberschuss an Sauerstoff da ist, war gleich einleuchtend; mit Ausnahme des kupfernen Rohres, welches den Sauerstoff zuführt und welches mit einer dünnen Schicht von

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 115.
[2]) Das. [2] 22, 2.
[3]) Bull. soc. d'encouragement 1868, S. 707.

Kupferoxyd überzogen wird, findet keine ähnliche Wirkung auf der Oberfläche des Kupfers statt.

Bezüglich der Entzündung des Stoffes habe ich die Idee von Favre u. Silbermann beibehalten, eine kleine glühende Kohle in das Calorimeter hinunterzuwerfen; ich habe mehrere Verfahren versucht, z. B. mit einem dünnen baumwollenen Faden oder mittelst Elektricität anzuzünden, ziehe aber das oben erwähnte vor, da es nie misslingt.

Endlich will ich bemerken, dass ich mir vorgenommen hatte, bei jedem einzelnen Versuche die Verbrennungsprodukte zur nämlichen Zeit aufzusammeln und diese zu wägen. Die Kohlensäure, welche sich bildete, musste dann mit der von der Elementaranalyse bekannten Kohlenmenge übereinstimmen.

Um dieses zu erzielen, habe ich viele Versuche unternommen und keine Mühe gescheut; es ist mir aber nicht gelungen. Im Laufe von drei Minuten ca. 3 Grm. Kohlensäure in Kalilauge aufzusammeln, die Verbrennung des Stoffes zu leiten und zur selben Zeit den Absorptionsapparat zu bedienen, ist eine schwierige Aufgabe. Wenn man eine Luftart hat, deren Verbrennungswärme bestimmt werden soll und welche unter einem constanten Drucke in den Verbrennungsraum eingeleitet werden kann, wird diese Aufgabe leichter; wenn sich aber der ganze brennbare Körper im Calorimeter befindet, werden die Schwierigkeiten grösser, und trotz der angewendeten Sorgfalt gelang es mir nicht, eine Verbrennung mit gleichzeitiger Absorption so zu leiten, dass sie vollkommen, und das Resultat richtig war.

Deswegen bin ich bei dem oben erwähnten Verfahren geblieben; giebt doch der Versuch selbst mehrere in die Augen fallende Umstände ab, welche zeigen, ob die Verbrennung vollständig sei oder nicht. Die Verbrennungsprodukte dürfen weder Farbe noch Geruch haben; mit anderen Worten, es darf kein Rauch entweichen; im Calorimeter darf am Schlusse des Versuchs nicht die geringste Menge von Kohle ausgeschieden sein, und endlich darf kein Kohlerest in der Platinschale sein. Dieses letztere wurde indessen nicht völlig erreicht; bei den Versuchen blieb fast immer eine ausser-

ordentlich dünne Kohlenschicht in der Schale, so dass diese durch Glühen ungefähr 1 Mgrm. an Gewicht verlor.

Versuche über die Verbrennungswärme der unten angegebenen Hölzer sind mit dem an der Luft getrockneten und geraspelten Holz von einer solchen Feinheit ausgeführt worden, welche Seite 387 mit a. bezeichnet ist, und die sich als die angemessenste Grösse bewährte. Man wird vielleicht dagegen einwenden, dass das bei 115° getrocknete Holz, womit Elementaranalysen ausgeführt worden sind, hätte benutzt werden sollen. Erstens aber ist es nicht angemessen, einen so hygroskopischen Stoff wie geraspeltes Holz abzuwägen, sodann wird harzhaltiges Holz durch das Trocknen einige seiner Bestandtheile ausschwitzen, welche sich auf das Glas festsetzen, und endlich wird dieselbe Menge Wärme, die zum Verdampfen der Feuchtigkeit im Stoffe nöthig ist, in dem Calorimeter selbst frei gemacht. Durch Versuche, mit Buchenholz (sowohl wasserfrei als in der Luft getrocknet) ausgeführt, überzeugte ich mich davon, dass das Resultat, für dieselbe Menge Trockenstoff berechnet, dasselbe blieb.

Gewöhnlich wurden 2 Grm. geraspelten Holzes mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ Mgrm. abgewogen — bei den leicht brennenden Stoffen, wie Tannen- und Fichtenholz, kann nur 1 Grm. des Stoffes angewendet werden — und gleichzeitig wurde eine Doppelbestimmung des Trockenstoffs auf gewöhnliche Weise durch Trocknen bei 115° ausgeführt.

Die Einzelnheiten bei den Versuchen finden sich in den nachfolgenden Tabellen; in diesen bezeichnet

T den Wärmegrad der Luft im Arbeitslokale,
t den beobachteten Wärmegrad vor der Verbrennung,
t' den beobachteten Wärmegrad nach der Verbrennung.
D den Unterschied der abgelesenen Temperaturen,
C die Wärmeeinheiten für 1 Grm. des gegebenen Stoffes.

Der Werth des Wassers im Calorimeter ist in allen Versuchen = 2000 Grm.

Tabellen über die Verbrennungswärme von:

Eichenholz.

Elementaranalyse Seite 396, Tabelle I. Eiche 2a.
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
17,1	15,180	19,175	3,995	3995
17,2	16,090	20,075	3,985	3985
17,2	16,305	20,280	3,975	3975
17,4	15,095	19,105	4,010	4010
17,4	16,245	20,230	3,985	3985

Berechnete Durchschnittszahl aus 5 Versuchen: 3990.
Das Holz enthält 13,30 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: **4620** Cal.

Esche.

Elementaranalyse Seite 396, Tab. II. Esche 3a.
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
17,5	15,130	19,240	4,110	4110
17,5	15,630	19,795	4,165	4165
17,6	14,805	18,995	4,190	4190
17,6	15,325	19,465	4,140	4140
17,3	15,705	19,820	4,115	4115

Durchschnittliche Zahl, berechnet aus 5 Versuchen: 4155.
Das Holz enthält 11,80 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: **4711** Cal.

Hagebuche.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. III. Hagebuche 5a.
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
18,1	16,895	21,080	4,185	4185
18,1	16,225	20,365	4,140	4140
18,3	16,405	20,530	4,125	4125
18,4	16,545	20,715	4,170	4170
18,3	16,520	20,705	4,185	4185

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4161.
Das Holz enthält 12,02 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: **4728** Cal.

Buche, 130jährig.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. IV. Buche 11.
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
17,2	14,715	18,895	4,180	4180
17,3	15,390	19,565	4,175	4175
17,7	14,900	19,090	4,190	4190
17,7	14,675	18,825	4,150	4150
17,4	14,450	18,605	4,155	4155
17,7	14,990	19,150	4,160	4160

Durchschnittliche Zahl aus 6 Versuchen berechnet: 4168.
Das Holz enthält 12,95 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4785 Cal.

Buche, 60jährig.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. IV. Buche 9.
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
17,1	15,040	19,135	4,095	4095
17,4	15,045	19,155	4,110	4110
17,3	15,510	19,595	4,085	4085
17,7	15,315	19,430	4,115	4115
17,8	15,790	19,890	4,100	4100

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4101.
Das Holz enthält 13,95 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4766 Cal.

Buche, ca. 100jährig.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. IV. Buche 12:
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
18,5	15,620	19,740	4,120	4120
18,9	16,835	20,920	4,085	4085
19,0	17,520	21,655	4,135	4135
19,0	17,170	21,285	4,115	4115
19,0	17,710	21,825	4,115	4115

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4114.
Das Holz enthält 13,75 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4770 Cal.

α. Nach der Formel Dulong's berechnet, war der Gehalt brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	49,08 %
Wasserstoff	0,52 „

Wenn die Verbrennungsmenge des Kohlenstoffs zu 8080 Cal. (nach Favre und Silbermann), und des Wasserstoffs zu 34180 Cal. (nach J. Thomsen) angenommen werden, so ist die berechnete Verbrennungswärme = 4139 Cal.

β. Will man im Gegentheil annehmen, dass der Kohlenstoff mit der dagewesenen Menge des Sauerstoffs vollständig zu Kohlensäure, und dass der Wasserstoff als freier Wasserstoff mit dem zugeführten Sauerstoff verbrenne, erhält man an brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	32,08 %
Wasserstoff	6,06 „

und, wenn man mit den oben erwähnten Zahlen berechnet, erhält man das Resultat 4663 Cal. — Man erkennt, dass beide Zahlen kleiner sind als die gefundene.

b. Tanne No. 14 enthält bei 115° getrocknet, folgende Bestandtheile:

Kohlenstoff	50,36
Wasserstoff	5,92
Stickstoff	0,05
Sauerstoff	43,39
Asche	0,28
	100,00

Die Verbrennungswärme ist zu 5035 Cal. bestimmt (s. S. 414).

Wenn man die Wärmefähigkeit nach der Formel *α* berechnet, so findet man an brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	50,36 %
Wasserstoff	0,50 „

die Verbrennungswärme zu 4240 Cal.,

und nach der Formel *β* findet man an brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	34,09 %
Wasserstoff	5,92 „

die Verbrennungswärme zu 4778 Cal.

Ich glaube durch die gegenwärtige Arbeit dargethan zu haben, dass sich bei der Verbrennung des Holzes eine grössere Menge Wärme, als die nach

der Elementaranalyse, der Formel Dulong's zufolge, berechnete Verbrennungswärme, entwickelt, und dass ähnliche Verhältnisse, wie bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, sich für die Stoffe geltend machen, welche die Hauptmasse des Holzes bilden.

Diese Beobachtung habe ich ferner bestätigt gefunden, indem ich an diese Untersuchungen die Bestimmung der Verbrennungswärme für reine Cellulose, wozu gereinigte Baumwolle angewendet wird, und für Kohle, aus Baumwolle erzeugt, angeschlossen habe.

Die Baumwolle wurde zuerst sorgfältig durch Kochen mit verdünnter Natronlauge gereinigt, blieb dann 24 Stunden lang mit schwacher Salzsäure stehen, wurde vollständig mit Wasser ausgewaschen, mit Weingeist, Aether, wieder mit Weingeist und anhaltend mit Wasser gewaschen, an der Luft und dann bei 115° getrocknet.

Sie zeigte nach dieser Behandlung alle Eigenschaften, welche von reiner Cellulose gefordert werden, wurde leicht und ohne Farbe in starker Schwefelsäure aufgelöst; 10 Grm., im Platintiegel vorsichtig verbrannt, gaben eine nicht zu wägende Spur von Asche.

Bei der Elementaranalyse gaben:

a. 0,595 Grm. Baumwolle, 0,331 Grm. Wasser, 0,968 Grm. Kohlensäure.
b. 0,628 „ „ 0,347 „ „ 1,018 „ „

Gefunden.			Berechnet.	
	Kohlenstoff.	Wasserstoff.		
a.	44,37 %	6,18 %	Kohlenstoff	44,44
b.	44,32 „	6,14 „	Wasserstoff	6,17

nach der Formel für reine Cellulose $n(C_6H_{10}O_5)$.

Für die calorimetrischen Versuche wog ich in verschlossenem Gefässe etwa 2 Grm. Baumwolle, zu constantem Gewichte bei 115° getrocknet und in einem kleinen Exsiccator abgekühlt, hielt das Calorimeter bereit, that dann schnell die Baumwolle in die Platinschale und setzte den Apparat zusammen.

Die zwei ersten Versuche misslangen, indem ich die Verbrennung wie bei den Hölzern unternahm; es trat eine

kleine Detonation ein, als der Sauerstoff zugeleitet wurde, wie es auch von Favre und Silbermann[1]) bei der Verbrennung von Kohlen beobachtet worden ist. Es war Kohle gebildet, welche schwierig verbrannte.

Die Methode wurde dann für die unten erwähnten Versuche so geändert, dass in das Calorimeter zuerst ein wenig Sauerstoff eingeführt wurde, und nach der Anzündung und schnellen Zuströmung von Sauerstoff geschah die Verbrennung überaus ruhig und vollständig.

Versuche über die Verbrennungswärme der Cellulose.

Angewandter Stoff in Grm.	T	t	t'	D	C	Wärme-einheiten für 1 Grm.
2,022	18,2	15,840	20,045	4,205	8410	4159
2,033	18,0	14,705	18,925	4,220	8440	4152
2,242	18,2	16,200	20,850	4,650	9300	4148
2,067	18,0	16,975	21,275	4,300	8600	4160

Die Mittelzahl dieser vier Versuche giebt den Werth: 4155 Cal.

C. v. Rechenberg[2]) hat 4452 Cal., auf 1 Grm. reiner Cellulose berechnet, gefunden; die Verbrennung aber wird als schwierig angegeben, liess sich nur mit Cellulose ausführen, die aus einer ammoniakalischen Kupferlösung abgeschieden, ausgewaschen, getrocknet und mit Rohrzucker gemischt war.

Berthelot giebt als Verbrennungswärme für Cellulose 671 Cal. für 1 Mol. an; für 1 Grm. berechnet finden sich 4142 Cal.; diese Zahl ist aus der Wärmeentwicklung durch die Explosion der Schiessbaumwolle gefunden, und sie nähert sich sehr der von mir gefundenen Zahl.

Die Untersuchung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist auch mit der Kohle ausgeführt,

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **34**, 409.
[2]) Dies. Journ. [2] **22**, 24.

welche aus der oben erwähnten gereinigten Baumwolle erzeugt war.

Ich habe versucht, Kohle aus reinem Zucker im Calorimeter zu verbrennen, habe aber nur eine unvollkommene Verbrennung erhalten; Favre und Silbermann erwähnen auch, dass solche Kohle, für welche sie zwei Bestimmungen ausgeführt haben, sehr schwierig zu verbrennen sei; die Verbrennung gelang nur dadurch, dass sie eine Schicht Holzkohle hinzufügten.

Die Baumwollenkohle wurde auf folgende Weise bereitet: ungefähr 5 Grm. getrocknete Baumwolle wurden fest gerollt, nach und nach über einer Gasflamme in einem geräumigen Platintiegel erhitzt, dieser mit einem Deckel lose geschlossen; wenn sich keine Gase mehr entwickelten, wurde die Wärme bis zur Glühhitze gesteigert. Die Temperatur war im Anfange so niedrig, dass die gebildeten Gase sich nicht entzündeten. Auf dem Deckel setzte sich eine dünne Schicht von Glanzkohle ab, die, wenn das Verkohlen zu Ende war, abgeklopft und entfernt wurde. Die Kohle war leicht, von derselben Form als die angewendete Baumwolle, und von mattem, schwarzem Aussehen; unter dem Mikroskope gesehen, hatten die einzelnen Zellen noch ihre organische Structur bewahrt. Die Kohle wurde dann wieder $^1/_4$ Stunde lang in einem verschlossenen Platintiegel bei einer Temperatur von ungefähr dem Schmelzpunkt des Silbers erhitzt, wonach der Tiegel so schnell wie möglich in dem Exsiccator abgekühlt wurde.

Bei der Wägung, welche 20—30 Minuten später unternommen wurde, wurde gleichzeitig das Calorimeter bereit gehalten; der kleine Kohlenklumpen wurde mit einer Zange schnell aus dem Tiegel genommen und auf seinen Platz in die Verbrennungskammer gebracht. Die Entzündung geschah mit Leichtigkeit, und die Verbrennung war ruhig und vollkommen.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der einzelnen Versuche über die Verbrennungswärme solcher

Baumwollen-Kohle.

Nummer des Versuchs.	Angewendet. Stoff in Grm.	T	t	t'	D	C	Temper. der Luft, welche aus dem Calorim. ging.	Wärmeeinheiten für 1 Grm.
1	0,804	19,1	17,125	20,355	3,230	6460	20,8	8034
2	0,918	20,6	17,760	21,445	3,685	7370	21,6	8028
3	1,130	20,8	17,355	21,895	4,540	9080	21,4	8035
4	0,6075	20,5	17,415	19,855	2,440	4880	20,4	8033
5	0,570	18,4	15,500	17,790	2,290	4580	19,1	8035
6	0,960	19,2	15,520	19,375	3,855	7710	19,2	8032

Aus diesen sechs Versuchen wird der mittlere Werth zu 8033 Cal. berechnet, eine Zahl, die etwas niedriger ist, als die von Favre und Silbermann für Holzkohle gefundene.

Die Kohle ist nach den Regeln für Elementaranalysen durch Verbrennung mit Kupferoxyd in Sauerstoff auf folgende Weise analysirt:

Von den einzelnen Kohlenproben, welche durch Erhitzen im Platintiegel gebildet, waren Proben genommen, die vermischt wurden, und von dieser Durchschnittsprobe wurde so viel wie möglich in das Platinschiffchen gepresst. Dieses wurde darauf mit seinem Inhalte ungefähr 20 Minuten in einem verschlossenen Platintiegel geglüht und nach der Abkühlung im Exsiccator in einem verschlossenen Glasrohre abgewogen.

a. 0,146 Grm. Baumwollenkohle gaben 0,0205 Grm. Wasser und 0,519 Grm. Kohlensäure.

b. 0,241 Grm. Baumwollenkohle gaben 0,028 Grm. Wasser und 0,853 Grm. Kohlensäure.

Zufolge dieses enthalten:

a.	96,9 % Kohlen,	1,5 % Wasserstoff
b.	96,7 „ „	1,3 „ „

Ich kann deswegen diese Baumwollenkohle als chemisch reine Kohle nicht betrachten, sondern muss sie als wasserstoffhaltig ansehen; auch ist es möglich, dass die Kohle welche sehr hygroskopisch ist, eine Spur von Feuchtigkeit

in dem Augenblicke aufnimmt, wo sie aus dem Tiegel genommen und in das Glasrohr geführt wird.

Selbst aber, wenn ich annehmen will, dass die Kohle etwas Wasser enthalten hat, so dass dieses 3 pCt. der analysirten Kohle ausmache, so findet sich doch die Wasserstoffmenge bedeutend grösser, und dadurch erkläre ich mir die hohen Zahlen, welche ich für die Verbrennungswärme der Kohle gefunden habe.

Bei den Versuchen über die Verbrennungswärme der Kohle habe ich gleichzeitig versucht, die Verbrennungsprodukte aufzusammeln und diese zu wägen. Die Kohle verbrannte nämlich langsamer als irgend einer der früher erwähnten Stoffe, so dass eine Absorption sich ausführen liess, wie es bei den ähnlichen Versuchen von Favre und Silbermann geschehen war. Hierzu sind verschiedene Absorptionsapparate benutzt worden. Die Zeit, welche zu einem einzelnen Versuche gehört, beträgt kaum 5 Minuten, und ein so ein einfacher Apparat wie der, welchen Favre und Silbermann benutzt hatten, erschien ganz und gar unzulänglich. — Kohlenoxyd wurde in erkennbarer Menge gebildet.

Meine Zeit erlaubte mir nicht, auf diese Untersuchungen näher einzugehen; ich theile die Resultate so mit, wie sie gefunden sind. Ich nehme an, dass diese Angaben einiges Interesse verdienen; denn die für die Verbrennungswärme der Kohle von Favre und Silbermann gefundene Zahl wird vielleicht einer Correction bedürfen, um so viel mehr, als Jul. Thomsen bewiesen hat, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffs eine andere ist als die, welche von den oben genannten Forschern angegeben worden ist.

Proben von Torf habe ich auch im Calorimeter verbrannt, und ich hatte gehofft, meine Beobachtungen auf dieses, unserem Lande so wichtige Brennmaterial ausdehnen zu können. — Bei Verbrennung von Torf in Sauerstoff, welcher gegen 1,5 $^0/_0$ Stickstoff enthält, nahm ich wahr, dass die Verbrennungsprodukte eine merkliche Menge Salpetersäure enthielten.

Kopenhagen, Juli 1883.

chlorchinon;

von

M. Andresen.

Eine frühere Untersuchung „über das Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen", welche ich mit R. Schmitt gemeinschaftlich ausführte[1]), hatte ergeben, dass Trichlorchinon und Trichlorchinonchlorimid gegen primäre aromatische Amine insofern ein übereinstimmendes Verhalten zeigen, als in beiden Fällen Dichlorchinondianilid gebildet wird. Nach den Mittheilungen von G. Schultz[2]) und von Knapp führt aber die Einwirkung von Trichlorchinon auf Anilin zu einem Monochlorchinondianilid. Es gab mir dieses abweichende Resultat Veranlassung, auch noch das Dichlorchinondianilid aus Tetrachlorchinon und Anilin darzustellen und den Vergleich der drei Anilide möglichst genau durchzuführen.

a. Trichlorchinon und Anilin.

Das für die Reaction verwendete Anilin war durch wiederholtes Fractioniren gereinigt und besass alsdann den Siedepunkt 182°. Das Trichlorchinon war aus Trichlorparaamidophénol mittelst unterbromigsauren Natriums in der Weise dargestellt, dass letzteres zu der ziemlich verdünnten Lösung des salzsauren Trichloramidophenols tropfenweise zugesetzt wurde, bis kein Trichlorchinon mehr ausfiel und die Flüssigkeit, in welcher dasselbe in grossen Flocken schwebte, eine rein gelbe Farbe besass.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol hat das so dargestellte Trichlorchinon den Schmelzpunkt 163°. Dasselbe bildet goldgelbe Tafeln und lieferte bei der Chlorbestimmung folgende Zahlen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **24,** 426.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **210,** 181.

0,4565 Grm. Subst. gaben 0,9309 Grm. AgCl, mithin 50,4 % Cl, berechnet 50,3 % Cl.

Die Reaction spielt sich quantitativ ab nach folgender Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\H\\NH_2HCl\\OH\end{matrix}\right. + 2Br + H_2O = C_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\H\\O\\O>\end{matrix}\right. + H_4NCl + 2BrH.$$

Die Bestimmung der Ausbeute ergab 93 % Trichlorchinon. Ohne Zweifel ist diese Reaction am geeignetsten, ganz reines Trichlorchinon darzustellen.

Nachdem ich von der Reinheit sowohl des Anilins wie des Trichlorchinons überzeugt war, liess ich dieselben in alkoholischer Lösung auf einander einwirken. In Uebereinstimmung mit den früheren Mittheilungen habe ich gefunden, dass die Reaction durch folgende Gleichung zu interpretiren ist:

$$2C_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\H\\O\\O>\end{matrix}\right. + 3C_6H_5NH_2 = C_6\left\{\begin{matrix}Cl_2\\N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.\\O\\O>\end{matrix}\right. + C_6\left\{\begin{matrix}Cl_3\\H\\OH\\OH\end{matrix}\right. + C_6H_5NH_2HCl.$$

Ein Chloratom und das Wasserstoffatom eines Moleküls Trichlorchinon werden durch die beiden Anilide: $NH(C_6H_5)$ vertreten, während gleichzeitig ein weiteres Molekül Trichlorchinon zu seiner Hydroverbindung reducirt wird.

Giesst man gemäss obiger Gleichung das Anilin zu der Lösung des Trichlorchinons in Alkohol, so fallen aus der braungefärbten Lösung alsbald die schillernden, eigenthümlich an- und übereinander gruppirten Blättchen des Dichlorchinondianilids aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol stellt das Produkt mit blauem Glanze schillernde, scharf ausgebildete Tafeln dar. Die Chinonanilide sind äusserst schwer verbrennlich. Ich wählte deshalb das Verbrennungsrohr länger wie gewöhnlich, bewirkte die Verbrennung mit chromsaurem Blei und leitete, um ganz sicher

Analysen:

1) 0,1664 Grm. Substanz lieferten 0,3763 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O, entsprechend 61,6 % C und 4,4 % H.

2) 0,2253 Grm. Substanz lieferten 0,5115 Grm. CO_2 und 0,0793 Grm. H_2O, entsprechend 61,8 % CO_2 und 3,9 % H.

Theorie.	Versuch.	
60,2 % C	C = 61,6	61,8
3,3 „ H	H = 4,4	3,9

Die erhaltenen Zahlen weichen nicht unerheblich von der Zusammensetzung des Dichlorchinondianilids ab. Ich versuchte daher eine weitere Reinigung des Anilids zu erzielen durch Ueberführung desselben in die von G. Schultz und Knapp zuerst dargestellte Hydroverbindung. Die Reduction gelingt sehr leicht. Das Dichlorhydrochinondianilid stellt weisse, seideglänzende Blättchen dar, ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Seine Reinigung bietet Schwierigkeiten. Ich schied daher aus der alkoholischen Lösung des Hydroanilids durch Zusatz von Eisenchlorid das Dichlorchinondianilid wieder ab, reinigte letzteres durch Umkrystallisiren aus Benzol und analysirte dasselbe.

1) 0,1105 Grm. Substanz ergaben 0,2475 Grm. CO_2 und 0,0370 Grm. H_2O, entsprechend 61,1 % C und 3,7 % H.

2) 0,1886 Grm. Substanz ergaben 0,1535 Grm. AgCl, entsprech. 20,1 % Cl.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 60,2 %	61,1
H	= 3,3 „	3,7
Cl	= 19,8 „	20,1

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Dichlorchinondianilids wurden eingedampft. Es resultirte hierbei eine strahlig angeordnete Krystallmasse, welche von einem Oel, das sich später als Anilin erwies, durchtränkt war. Die Krystallisation wurde mit kaltem Wasser ausgezogen. Der Auszug enthält neben geringen Mengen von Trichlorhydrochinon hauptsächlich salzsaures Anilin. Das vom Wasser nicht Aufgenommene bestand, abgesehen von geringen Mengen Anilin und Spuren von Dichlorchinon-

dianilid aus Trichlorhydrochinon. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellte letzteres centimeterlange, seideglänzende Nadeln dar. Die wässrige Lösung desselben gab auf Zusatz von Eisenchlorid reines Trichlorchinon, dessen Schmelzpunkt bei 163° gefunden wurde.

Um den quantitativen Verlauf der Reaction zu bestätigen, wurden 0,72 Grm. Trichlorchinon mit einer genügenden Menge Anilin umgesetzt. Ich erhielt 0,673 Grm. Dichlorchinondianilid, entsprechend 0,396 Grm. Trichlorchinon. Das aus der Mutterlauge wiedergewonnene Trichlorhydrochinon wurde zu Trichlorchinon oxydirt und als solches gewogen. Die Menge des letzteren betrug 0,302 Grm.

Nach der Interpretation von G. Schultz und von Knapp wirken bei der Reaction zwei Moleküle Anilin auf ein Molekül Trichlorchinon. Hält man dieses Verhältniss ein, so ändert das den Verlauf der Reaction nicht und das überschüssige Anilin lässt sich unverändert zurückgewinnen.

b. Tetrachlorchinon und Anilin.

Die Reaction wurde aus zwei Gründen studirt. Einmal wollte ich die bereits erkannte Identität des Chloranilanilids mit dem Anilid aus Trichlorchinon bestätigen, dann aber war es mir darum zu thun, jene Angaben zu prüfen, nach welchen durch Einwirkung von Tetrachlorchinon auf Anilin Tetrachlorhydrochinon entsteht.

Das erforderliche Tetrachlorhydrochinon wurde erhalten nach der früher beschriebenen Methode[1]) der Einwirkung von conc. Salzsäure auf Trichlorchinon und Oxydation des hierbei gebildeten Tetrachlorhydrochinons. Es hat sich gezeigt, dass es schwer ist, die Reaction zu Ende zu führen, wenn die Siedetemperatur der conc. Salzsäure nicht überschritten wird. Ich erhitzte zur Bereitung des Tetrachlorchinons 5 Grm. Trichlorchinon, von dessen Reinheit die obige Chlorbestimmung Zeugniss ablegt, mit 100 Ccm. rauchender Salzsäure 12 Stunden auf 130°. Das erhaltene blendend weisse Produkt wurde abfiltrirt und mit starker

---

[1]) Dies. Journ. [2] **28**, 436.

Salpetersäure oxydirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab die Chlorbestimmung:

Aus 0,2936 Grm. Substanz erhalten 0,6848 Grm. AgCl, entsprechend 57,70 % Cl. Verlangt: 57,72 % Cl.

1,0426 Grm. dieses Tetrachlorchinons wurden in kochendem Alkohol gelöst, und mit 1,6 Grm. Anilin (= 4 Mol.) versetzt. Von dem Dichlorchinondianilid erhielt ich 1,46 Grm., während 1,52 Grm. berechnet werden, wenn die Reaction sich abspielt gemäss der Gleichung:

$$C_6\begin{cases}Cl_4\\ O\\ O\end{cases}\!\!> + 4C_6H_5NH_2 = C_6\begin{cases}Cl_2\\ N\begin{cases}C_6H_5\\ H\end{cases}\\ N\begin{cases}C_6H_5\\ H\end{cases}\\ O\\ O\end{cases}\!\!> + 2C_6H_5NH_2HCl.$$

Die Verbrennung des aus Benzol gereinigten Anilids ergab:

0,1691 Grm. Substanz lieferten 0,3748 Grm. CO_2 und 0,0554 Grm. H_2O, entsprechend 60,45 % C und 3,6 % H. Berechnet: 60,2 % C und 3,3 % H.

Die alkoholische Mutterlauge wurde wiederum eingedampft und der Rückstand, welcher schwach bräunliche Farbe besass, mit heissem Wasser extrahirt. Eisenchlorid gab in dem Auszug eine geringe Fällung von Tetrachlorchinon. Das Gewicht desselben betrug 0,0315 Grm.

Es ist bemerkenswerth, dass bei den Analysen des Dichlorchinondianilids stets zu viel Kohlenstoff gefunden wird, während es doch eher in der Natur der Elementaranalyse liegt, zu wenig Kohlenstoff zu liefern. Diese Erscheinung würde eine Erklärung finden, wenn man eine gegenseitige Bindung der Stickstoffatome im Anilid gemäss der Formel

$$C_6\begin{cases}Cl_2\\ N-C_6H_5\\ |\\ N-C_6H_5\\ O\\ O\end{cases}\!\!>$$

annimmt. Eine solche Verbindung enthält: 60,5 % C, und damit würde sich auch das Auftreten von Tetrachlorhydrochinon bei seiner Bildung aus Tetrachlor-

chinonerklären. Für diese Formel spricht ferner der Umstand, dass eine Nitrosoverbindung aus dem Anilid nicht erhalten werden konnte. Auf Vertretbarkeit der fraglichen Amidwasserstoffe durch andere Radicale habe ich das Anilid noch nicht untersucht.

Ein verschiedenartiges Verhalten zwischen dem aus Trichlorchinon und dem aus Tetrachlorchinon erhaltenen Anilid konnte in keiner Weise constatirt werden. Gemeinschaftlich sind beiden die folgenden Eigenschaften:

1) Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Benzol.
2) Aus Benzol umkrystallisirt, werden beide in rechteckigen, metallisch glänzenden, gelbbraunen Tafeln erhalten.
3) Aus Anilin, welches dieselben sehr leicht in der Wärme und zwar unverändert löst, krystallisiren beide in genau gleichen Formen.
4) Beide lösen sich in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.
5) Sie zeigen gleiches Verhalten beim Erhitzen für sich; beide schmelzen sehr hoch (zwischen 285° und 290°), sublimiren in braunen Nadeln und erstarren beim Erkalten der geschmolzenen Masse in grossen blättrigen Krystallen.
6) Gegen Salzsäure sind sie beständig; von Natronhydrat werden sie ziemlich leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, wobei Anilin abgespalten wird.

C. Trichlorchinonchlorimid und Anilin.

Die früheren Angaben über die Einwirkung des Trichlorchinonchlorimids auf Anilin bedürfen der Vervollständigung, indem sich herausgestellt hat, dass das Dichlorchinondianilid nicht das einzige Produkt der Reaction ist, sobald man mit einem Ueberschuss von Anilin arbeitet.

Es ist mir auf diese Weise gelungen, eine höchst interessante Verbindung zu isoliren, deren Darstellung und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden sollen. Bemerkt sei noch, dass vergleichende Versuche auch zur Annahme

haben.

Monochlordianilidophenylchinonimid.

Dieser Körper entsteht in grösserer Meuge neben Dichlorchinondianilid, wenn 5 Mol. Anilin auf 1 Mol. Trichlorchinonchlorimid zur Einwirkung gelangen. In der früheren Mittheilung über diesen Gegenstand war die Reaction durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$C_6\left\{\begin{array}{l} Cl_3 \\ H \\ NCl \\ O> \end{array}\right. + 3\,C_6H_5NH_2 + H_2O = C_6\left\{\begin{array}{l} Cl_2 \\ N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ H \end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ H \end{array}\right. \\ O \\ O> \end{array}\right. + C_6H_5NH_2HCl$$

$$+ H_4NCl.$$

Sie vollzieht sich in der That wesentlich im Sinne dieser Gleichung, wenn die Verhältnisse entsprechend gewählt werden, obwohl stets geringe Mengen des Monochlordianilidophenylchinonimids dabei entstehen.

Giesst man zu der bei etwa 60° gesättigten Lösung des Trichlorchinonchlorimids in Alkohol die 5 Mol. entsprechende Menge Anilin, so tritt momentan eine bräunliche Färbung der Flüssigkeit ein, und das in Alkohol schwer lösliche Dichlorchinondianilid scheidet sich ab. Nach mehrstündigem Stehen ist die Flüssigkeit vollständig erstarrt. Der erhaltene Krystallbrei ist ein Gemenge von Dichlorchinondianilid und dem neuen Körper. Ihre Trennung kann ziemlich scharf durch Alkohol bewirkt werden; in heissem Alkohol ist die neue Verbindung ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten der Lösung, welche von dem Dichlorchinondianilid nur sehr geringe Mengen enthält, scheidet sich dieselbe in langen, braunen, elastischen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Monochlordianilidophenylchinonimids liegt bei 195°. Lösungsmittel für dasselbe sind ausser Alkohol: Aether, Benzol, Eisessig und insbesondere Schwefelkohlenstoff. Letzterer löst das Dichlorchinondianilid äusserst schwer und kann des-

halb zweckmässig zur Trennung beider benutzt werden. Conc. Schwefelsäure löst die Verbindung mit rothbrauner Farbe.

Die ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

1) 0,2560 Grm. Substanz lieferten 0,6753 Grm. CO_2 und 0,111 Grm. H_2O, entsprechend 71,9 % C und 4,8 % H.

2) 0,2169 Grm. Substanz (nach einer unten beschriebenen Methode gereinigt) ergaben 0,5745 Grm. CO_2 und 0,0910 Grm. H_2O, entsprechend 72,2 % C und 4,7 % H.

3) 0,1488 Grm. Substanz lieferten 0,0556 Grm. AgCl, entsprech. 9,2 % Cl.

4) 0,3130 Grm. Substanz lieferten bei 8,8° und 768 Mm. Barom. 27,65 Ccm. N, entsprechend 10,7 % N.

$$\text{Die Verbindung } C_6\begin{cases} Cl \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ \left.\begin{matrix} N \\ O \end{matrix}\right> C_6H_5 \end{cases}$$

		enthält:	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C	=	72,1 %	71,9	72,2
H	=	4,5 „	4,8	4,7
Cl	=	8,8 „	9,2	—
N	=	10,5 „	10,7	—

Verhalten des Monochlordianilidophenylchinonimids gegen salpetrige Säure.

Während das Dichlorchinondianilid auf keine Weise in eine Nitrosoverbindung übergeführt werden konnte, gelingt die Einführung des Nitrosyls in das Chlordianilidophenylchinonimid sehr leicht. Man braucht zu dem Zwecke den Körper nur in Alkohol zu suspendiren und salpetrige Säure einzuleiten. Alsbald treten grüne, metallisch schillernde Blättchen auf, die sich vermehren, bis schliesslich die Umsetzung vollständig ist. Die gewonnene Nitrosoverbindung erwies sich jedoch als ausserordentlich unbeständig. Nitritfreier Alkohol zersetzt dieselbe schon in der Kälte und regenerirt daraus in glattester Weise die ursprüngliche Verbindung. Von ihrer Analyse musste deshalb abgesehen werden.

Verhalten des Chlordianilidophenylchinonimids gegen Alkalien.

Das Dichlorchinondianilid wird bekanntlich schon von wässrigen Alkalien unter Abspaltung von Anilin zersetzt. Das Chlordianilidophenylchinonimid dagegen wird selbst durch längeres Kochen mit diesem Reagens nicht verändert. Auf Zusatz von etwas Alkohol tritt jedoch sofort Reaction ein, wobei dasselbe sich mit rother Farbe auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine neue Verbindung in rothen glänzenden Nadeln in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit erstarrt. Diese Substanz enthält Natrium.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

0,3029 Grm. Substanz 0,7111 Grm. CO_2 und 0,1421 Grm. H_2O, entsprechend 64,0 % C und 5,2 % H.

Der Kohlenstoffgehalt stimmt für die Verbindung $C_6\begin{cases} Cl \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ N\langle{}^{C_6H_5}_{Na} \\ ONa \end{cases}$, welche 64,6 % C enthält.

Dass die Zusammensetzung der Verbindung nicht wesentlich abweicht von derjenigen der Muttersubstanz, beweist die Möglichkeit ihrer leichten Ueberführung in diese. Uebergiesst man nämlich die Natriumverbindung mit etwas Alkohol, so löst sie sich mit rother Farbe auf, im Moment darauf aber scheidet sich das Chlordianilidophenylchinonimid in den beschriebenen graubraunen Nadeln vollständig natriumfrei aus, wobei Natriumalkoholat regenerirt wird. Diese leichte Zersetzlichkeit erschwerte die Reindarstellung der Natriumverbindung, so dass ihre Zusammensetzung nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Das Verhalten des Chlordianilidophenylchinonimids gegen Alkalien giebt uns jedoch eine Methode, dieselbe scharf vom Dichlorchinondianilid zu trennen.

Es möge erwähnt werden, dass das Dichlorchinondianilid aus Trichlorchinonchlorimid nur äusserst schwer von wässerigen Alkalien zersetzt wird. Eine weitere abweichende

Eigenschaft ist die, dass es nicht, wie das Dianilid aus Tri- und Tetrachlorchinon, in quadratischen Tafeln krystallisirte, sondern, selbst aus Benzol umkrystallisirt, in mehr in die Länge gezogenen rechteckigen Prismen erhalten wird, welche somit in der Mitte stehen zwischen den Krystallen des Dichlorchinonanilids und des Chlordianilidophenylchinonimids. Nur oft wiederholtes Umkrystallisiren führt schliesslich zu dem reinen Dichlorchinondianilid. Ich vermuthete gleich, dass sich die gegensätzlichen Eigenschaften dieser beiden Körper ausgeglichen haben könnten, und in der That wurden genau dieselben Krystalle erhalten, als ich ein Gemenge derselben zu gleichen Theilen in Benzol löste und auskrystallisiren liess. Das so erhaltene Produkt zeigte ferner ganz dieselbe schwere Zersetzlichkeit wässrigen Alkalien gegenüber, wie das aus Trichlorchinonchlorimid und Anilin direct erhaltene Dichlorchinondianilid.

Verhalten des Chlordianilidophenylchinonimids gegen Salzsäure.

Das Studium dieser Reaction lieferte einen wichtigen Stützpunkt für die Richtigkeit der oben angenommenen Zusammensetzung. Die Einwirkung der Salzsäure vollzieht sich offenbar nach der Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{array}{l} Cl \\ H \\ N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ H \end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ H \end{array}\right. \\ N{-}C_6H_5 \\ O\rangle \end{array}\right. + H_2O + HCl = C_6\left\{\begin{array}{l} Cl \\ H \\ N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ H \end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ H \end{array}\right. \\ O \\ O\rangle \end{array}\right. + C_6H_5NH_2HCl.$$

Es entsteht hierbei ein Monochlorchinondianilid, welches in seinen Eigenschaften wesentlich abweicht von dem Dichlorchinondianilid, während G. Schultz und v. Knapp keine wesentliche Verschiedenheit ihres Monochlorchinondianilids von dem Dichlorchinondianilid anführen.

Das Monochlordianilidophenylchinonimid wurde mit dem zehnfachen Gewicht rauchender Salzsäure übergossen, und alsdann das gleiche Volum Alkohol zugegeben. Man erhält

Kochen, so scheiden sich beim Erkalten der nunmehr grünlich gefärbten Flüssigkeit kleine flimmernde Blättchen in einer der Theorie entsprechenden Menge aus. Die Verbrennung der Substanz ergab für Monochlorchinondianilid stimmende Zahlen.

0,0962 Grm. Substanz lieferten 0,2340 Grm. CO_2 und 0,0375 Grm. H_2O, entsprechend 66,3 % C und 4,5 % H.

$$\text{Die Verbindung: } C_6\begin{cases} Cl \\ H \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}> \end{cases}$$

		enthält:	Gefunden.
C	=	66,5 %	66,3
H	=	4,0 „	4,5

Das Monochlorchinondianilid charakterisirt sich vollständig als Chinonanilid. Hervorzuheben ist sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, welche dasselbe mit schön grasgrüner Farbe löst. Beim Erhitzen der trocknen Substanz verwandelt es sich in einen braungefärbten Dampf, welcher sich beim Erkalten zu röthlichen Nadeln wieder verdichtet.

Die erhaltenen Mutterlaugen wurden eingedampft. Aus dem braungefärbten Rückstand liess sich mit Wasser das farblose salzsaure Salz einer öligen Base extrahiren, die sich als Anilin erwies. Der in Wasser nicht lösliche Theil des Rückstandes war unbedeutend und bestand aus Monochlorchinondianilid.

Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Trichlorchinonchlorimid.

a. Bei Abwesenheit von Wasser.

Bei der Ueberführung der Paraamidophenole oder Paradiamine in die entsprechenden Chinonchlorimide beobachtet man stets, dass sich als intermediäre Produkte violett gefärbte, unbeständige Körper bilden. Dieselben Verbindungen

scheinen zu entstehen, wenn die Rückbildung der Paraamidoverbindungen aus Chinonchlorimiden erfolgt, man möge dieselbe durch die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure oder aber durch directe Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, bewirken. Alle Versuche, die violetten Zwischenprodukte in eine fassbare Form zu bringen, waren bis jetzt erfolglos. Es ist mir gelungen, durch die Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf die Chinonchlorimide diesen Verbindungen näher zu treten.

Die Salzsäure wirkt bekanntlich reducirend auf die Chinonchlorimide ein. Aus Chinonchlorimid entsteht nach R. Hirsch[1]) hierbei gechlortes Paraamidophenol, aus Thymochinonchlorimid[2]) wird Monochloramidothymol. Durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel für die Chinonchlorimide gelingt es, die Reduction bei jenem violetten Zwischenprodukte abzubrechen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die violette Färbung den reinen Verbindungen nicht eigen ist. Dieselben sind gelblich gefärbt, ähnlich den Chinonen und Chinonchlorimiden und zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Wasser sofort zersetzt werden, indem sie sich bei Berührung hiermit momentan violett bis schwarz färben. Mässigt man jedoch die Einwirkung des Wassers in der Weise, dass man die Umsetzung in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre sich vollziehen lässt, so gelingt es, den Verlauf der Reaction zu verfolgen, insbesondere gilt dies von dem beständigeren Produkt aus Trichlorchinonchlorimid. Es unterliegt hiernach kaum noch einem Zweifel, dass die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Chinonchlorimide bei Ausschluss von Wasser nach der Gleichung:

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \\ O \end{matrix} \right. \!\!> Cl + 2HCl = C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \\ O \end{matrix} \right. \!\!> HHCl + Cl_2$$

erfolgt und somit zu den wirklichen „Chinonimiden“ führt. Ich studirte die Reaction zunächst am Trichlorchinonchlorimid und operirte hierbei folgendermaassen:

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1980.
[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 23, 174.

Trocknes Trichlorchinonchlorimid wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, und nunmehr ein wohlgetrockneter Strom von Salzsäuregas in die Lösung geleitet. Nach kurzem Einleiten färbt sich die gelbe Flüssigkeit intensiv braun, und man beobachtet im Moment darauf die Abscheidung eines gelben, flockigen Körpers. Sobald dies ausgeschiedene Produkt sich nicht weiter vermehrte, wurde thunlichst schnell abfiltrirt, mit etwas trocknem Benzol ausgewaschen und der Filterrückstand in eine trockne Atmosphäre gebracht. Der neue Körper ist unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform; Alkohol löst denselben auf; jedoch tritt hierbei bereits Zersetzung ein. Die Analyse lieferte nur unvollkommen auf die Formel stimmende Zahlen. Die Vermuthung lag nahe, dass der schwer vollständig erreichbare Ausschluss des Wassers hier in Frage kommen möchte. Ich versuchte deshalb, das Verhalten der Verbindung gegen Wasser zunächst festzustellen.

Uebergiesst man das gelbe Produkt mit Wasser, so tritt momentan Schwarzfärbung ein, und eine tief eingreifende Zersetzung hat sich vollzogen. Ich liess darauf das Wasser in Dampfform einwirken. Das Produkt besitzt alsdann auch, nachdem sich die Reaction abgespielt, noch seine gelbe Farbe und besteht aus einem Gemenge von Trichlorchinon und Salmiak, deren Trennung durch Aether, welcher, wie schon erwähnt wurde, das salzsaure Trichlorchinonimid nicht löst, quantitativ bewirkt werden konnte. Das Trichlorchinon besass den Schmelzpunkt 163°. Der Salmiak war farblos und vollständig frei von Beimengungen. Die Umsetzung wäre hiernach zu interpretiren durch die Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{matrix} Cl_3 \\ H \\ N \\ O \end{matrix}\right. \!\!> H_2Cl + H_2O = C_6\left\{\begin{matrix} Cl_3 \\ H \\ O \\ O \end{matrix}\right. \!\!> + H_4NCl.$$

Ich analysirte das getrocknete Umsetzungsprodukt. Die ausgeführte Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt, der genau stimmt für ein Gemenge von Trichlorchinon und Salmiak in dem Verhältniss 1 : 1.

0,2394 Grm. Substanz ergaben nämlich 0,5159 Grm. AgCl, entsprechend 53,4 % Cl. Verlangt für das Gemenge 53,6 %.

Die oben für die Bildung der Chinonimide aufgestellte Gleichung setzt voraus, dass Chlor in Freiheit tritt. Freies Chlor konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Dasselbe tritt vielmehr in das Benzol ein, welches bei der Reaction zugegen war. Die Mutterlaugen mehrerer Darstellungen wurden behufs Reinigung derselben mit verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser wiederholt geschüttelt, hierauf getrocknet und der Rectification unterworfen. Zuerst destillirte reines Benzol, dann stieg die Temperatur rasch auf den Siedepunkt des Monochlorbenzols. Das Destillat erwies sich nunmehr stark chlorhaltig und lieferte bei der Analyse ziemlich gut auf Chlorbenzol stimmende Zahlen:

0,2946 Grm. Substanz ergaben 0,7050 Grm. CO_2 und 0,1280 Grm. H_2O, entsprechend 65,2 % C und 4,8 % H.

C_6H_5Cl enthält:

C = 64,0 %
H = 4,4 „

Auch aus dem nicht gechlorten Chinonchlorimid lässt sich das entsprechende salzsaure Chinonimid leicht darstellen. Dasselbe zeichnet sich durch noch grössere Unbeständigkeit gegen Wasser aus. Kurzes Liegen der Verbindung an der Luft genügt zu seiner Zersetzung, doch geht dieselbe hier nicht in so glatter Weise wie beim salzsauren Trichlorchinonimid vor sich. Man erhält vielmehr schon durch blosses Exponiren des salzsauren Chinonimids in feuchter Luft schwarze, nicht fassbare Substanzen. Die Unbeständigkeit der Chinonimide gegen Wasser und Alkohol, sowie andererseits ihre Unlöslichkeit in allen anderen Lösungsmitteln musste mich veranlassen, das Studium derselben vorläufig einzustellen.

Von der Einwirkung des Wassers auf das salzsaure Trichlorchinonimid lässt sich a priori das Verhalten des Trichlorchinonchlorimids gegen Chlorwasserstoff

b. bei Anwesenheit von Wasser,

also gegen wässrige Salzsäure, voraussagen. Es ist zu erwarten, dass hierbei unter Eliminirung von Chlor Trichlor-

chinon und Salmiak entstehen. In der That nimmt die Reaction diesen Verlauf:

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\N\!\!>Cl\\O\end{cases} + H_2O + 2HCl = C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O>\\O\end{cases} + H_4NCl + Cl_2.$$

Ein Theil des in Freiheit gesetzten Chlors führt, wie ich durch Analysen festgestellt habe, das gebildete Trichlorchinon partiell in Tetrachlorchinon über; der Rest entweicht gasförmig. Bromwasserstoffsäure wirkt ganz analog ein. Beim Uebergiessen des Trichlorchinonchlorimids mit conc. farbloser Bromwasserstoffsäure färbt sich die ganze Masse von ausgeschiedenem Brom intensiv schwarz. Nach dem Abdampfen des Broms bleibt Trichlorchinon, dem geringe Mengen von Bromtrichlorchinon beigemengt sind, von rein gelber Farbe zurück. Aus den Mutterlaugen wurde der Salmiak in Substanz gewonnen. — Ich möchte zum Schluss hervorheben, dass insbesondere die so glatt verlaufende Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Trichlorchinonchlorimid:

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\N\!\!>Cl\\O\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O + 2HBr = C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O>\\O\end{cases} + H_4NCl + Br_2,$$

mehr denn jede andere Reaction geeignet ist, die Constitutionsfrage der Chinonchlorimide endgiltig zu entscheiden.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden, October 1883.

Dijodchinon und Dijodchinonchlorimid;

vorläufige Mittheilung

von

Richard Seifert.

Unter den Substitutionsprodukten des Chinons macht sich besonders der vollständige Mangel an Jodchinonen bemerkbar. Wöhler[1]), Wichelhaus[2]) und Levy u. Schultz[3]) erhielten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinon statt des erwarteten Monojodhydrochinons nur Hydrochinon und freies Jod, während Jod mit Jodsäure oder Quecksilberoxyd Chinon ganz unverändert liess. Levy und Schultz (a. a. O.) behielten sich ferner einen Versuch vor, Metajodanilin zu Jodchinon zu oxydiren, worüber bis jetzt keine Veröffentlichung erfolgt ist.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich schwefelsaures p-Amidophenol quantitativ zu Chinon oxydiren lässt[4]), führte mich darauf, substituirte p-Amidophenole zur Darstellung substituirter und speciell jodirter Chinone und Chinonchlorimide zu benutzen. Ich stellte deshalb zunächst durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von p-Nitrophenol (1 Mol.) mit Jod (2 Mol.) und Quecksilberoxyd (1 Mol.) das von Körner[5]) näher beschriebene Dijodparanitrophenol dar, welches in rauchender Salzsäure suspendirt und mit Zinnchlorür reducirt wurde. Hierbei schied sich salzsaures Dijodparamidophenol in weissen Nadeln aus. Aus Methylalkohol krystallisirt dasselbe in weissen Blättchen, besser aus übersättigter äthylalkoholischer Lösung in langen Nadeln, welche bei 221,5° unter Abspaltung von Jod schmelzen. Durch den Eintritt der beiden Jodatome wird der basische Charakter des p-Amidophenols bedeutend geschwächt, so dass sich salz-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 155.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1504.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 210, 142.
[4]) Schmitt, dies. Journ. [2] 19, 317.
[5]) Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 324.

In die verdünnte, schwach saure Lösung von salzsaurem Dijodparamidophenol liess ich nun Chlorkalklösung tröpfeln. Hierbei schied sich Dijodchinonchlorimid in gelbrothen Flocken aus. Zur vollständigen Umsetzung brauchte ich auf 1 Mol. p-Amidophenol 2 Mol. Chlor. Dijodchinonchlorimid, $C_6H_2J_2{\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N-Cl}}\!>$, schmilzt bei 123° zu einem hellbraunen Oele; beim Ueberhitzen verpufft es. Mit Dimethylanilin erhielt ich ein dem Trichlorchinondimethylanilenimid[1]) entsprechendes Dijodchinondimethylanilenimid.

Zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Dijodparamidophenolsulfat setzte ich eine Lösung von chromsaurem Kali. Sofort schied sich Dijodchinon, $C_6H_2J_2O_2$, in bräunlich gelben, feinpulverigen Massen aus, welche, aus kochendem Ligroïn krystallisirt, goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 177°—179° bilden.

Durch Erwärmen des Dijodchinons mit Salzsäure und Zinnchlorür stellte ich Dijodhydrochinon, $C_6H_2J_2(OH)_2$ dar, welches aus heissem Wasser in weissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°—145° krystallisirt. Eisenchlorid verwandelt es wieder in reines, schön gelbes Dijodchinon vom Schmelzpunkt 177°—179°.

Dieser kurzen Mittheilung werde ich in einiger Zeit einen ausführlichen Bericht folgen lassen.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum Dresden, October 1883.

---

[1]) Schmitt u. Andresen, dies. Journ. [2] 24, 435.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol;

vorläufige Mittheilung

von

J. Nemirowsky.

Die Darstellung des bis jetzt noch nicht bekannten Glycolcarbonats, $\begin{matrix} CH_2O \\ CH_2O \end{matrix}>CO$, gelingt sehr leicht dadurch, dass man in einer zugeschmolzenen Röhre 1 Mol. reines Glycol auf 1 Mol. flüssiges Chlorkohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich anfangs nicht, nach und nach vereinigen sich aber die gesonderten Schichten, so dass nach einigen Stunden der Inhalt der Röhre homogen ist.

Oeffnet man hierauf die Röhre, nachdem sie vorher stark abgekühlt ist, so entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Lässt die Entwickelung dieses Gases nach, so destillirt man den Inhalt der Röhre aus einem Fractionirkölbchen; die Temperatur steigt sehr rasch bis 235°, und das Destillat erstarrt in der Vorlage zu grossen weissen Prismen. Dieselben werden aus heissem Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Zwei Analysen ergaben:

40,89 % und 40,78 % C, sowie 5,01 % und 4,87 % H; das Glycolcarbonat enthält 40,90 % C und 4,54 % H.

Der neutrale Kohlensäureglycoläther zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus. Er löst sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol leicht auf, schwer in kaltem Aether, jedoch leicht beim Erwärmen, und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen schönen Nadeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 38,5°—39°, er siedet ohne Zersetzung bei 236°. Sehr schöne farblose Prismen bilden sich, sobald der geschmolzene Aether in einer flachen Schale langsam erkaltet.

Ich bin mit der Untersuchung des Glycolcarbonats und

seiner Derivate beschäftigt, und werde die Resultate bald mittheilen.

Dresden, Organ.-chemisches Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum.

Die realen Typen der organischen Verbindungen;

von

H. Kolbe.

Der Niedergang der einstigen Typentheorie datirt von der Zeit, wo Kekulé daraus durch seine Zuthat der gemischten Typen eine Carricatur machte.

War auch die Typentheorie Gerhardt's nichts weniger als eine Theorie, vielmehr blos ein Versuch, die organischen Verbindungen in drei Rubriken unterzubringen, um sie zu classificiren, so barg sie doch einen gesunden Kern, den freilich weder Gerhardt noch Kekulé begriffen haben, — nämlich den, dass die organischen Verbindungen aus den anorganischen einfacher Zusammensetzung mehr oder weniger direct durch Substitutionsprocesse sich ableiten, und dass die Verbindungen der anorganischen Chemie somit als die natürlichen Typen der organischen Verbindungen gelten.

Nach dieser meiner Auffassung[1]), an welcher ich nunmehr 24 Jahre lang unverrückt festhalte, ist die Kohlensäure als Typus der Essigsäure, wie überhaupt der Carbonsäuren, die Schwefelsäure als Typus der Sulfone und der Sulfonsäuren, die schweflige Säure als Typus der Triäthyl-

[1]) Ich habe dieselbe zuerst 1860 in den Annalen der Chemie Bd. 113, S. 293 ff. in der Abhandlung ausgesprochen, welche die Ueberschrift trägt: „Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper.“ (Sie ist datirt vom 27. September 1859.)

arsenige Säure als solcher des Kakodyloxyds etc. anzusehen.

Diese realen Typen stellte ich (1865) den künstlichen mechanischen Typen von Gerhardt und den gemischten Typen Kekulé's gegenüber, als wirklich gesunden, aber für jene Herren occult gebliebenen Inhalt der damaligen Typentheorie — das Einzige, was bis auf den heutigen Tag davon übrig geblieben ist.

Der Umstand, dass ich das Wort „Type" in den Mund nahm, genügte diesen Vorkämpfern der Typentheorie, welche sich auf Worte knieen, aber den Sinn derselben ignoriren, mich zu der Zeit, wo es mit der Typentheorie zu Ende ging, und später, zum Mitschuldigen zu stempeln mit der Behauptung, ich habe mich ja selbst als Anhänger der Typentheorie bekannt. [1])

Die Abhandlung, in welcher ich vor 18 Jahren meine damalige Stellung zur Typentheorie, mein typisches Glaubensbekenntniss aussprach, und worin ich den grossen Unterschied zwischen meinen realen und Gerhardt-Kekulé's künstlichen Typen klar und unzweideutig darlegte, ist wenig

[1]) Dasselbe wiederholt sich eben jetzt, wo man mich zu verdächtigen sich bemüht, ich sei Strukturchemiker, obschon ich mich auf das Entschiedenste dagegen verwahrt und mich deutlich genug dahin ausgesprochen habe, dass die Strukturchemie gar keine Wissenschaft ist, sondern eine Verirrung spiritistischer Köpfe, welche nicht nachdenken mögen, oder schon nicht mehr klar und logisch denken können. — Fragen nach der räumlichen Lagerung und Anordnung der Atome im Molekül, ob sie am Ende oder in der Mitte des Moleküls stehen, über die Reihenfolge, in welcher sie im Moleküle aufmarschiren, über die Art ihrer chemischen Bindung, endlich über ihre Belustigungen, ob sie — mehr oder weniger nahe (Wislicenus) an einander sitzend, hängend, klebend — einander angeln, Angeln auswerfen (Baeyer) u. a. m., sind und werden nie Gegenstand wissenschaftlicher Forschung für die nüchternen Chemiker, deren Untersuchungen auf dem Felde der positiven Chemie sich bewegen, und denen der für die transscendentale Chemie erforderliche sechste Sinn fehlt.



gekannt, da sie nicht in einem der chemischen Journale publicirt wurde. Sie bildet den Schluss meines im Jahre 1865 bei Vieweg in Braunschweig veröffentlichten kleinen Werkes: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg und die seit 1859 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen, nebst Ansichten und Erfahrungen über die Methode des chemischen Unterrichts." — Dieselbe steht auf S. 515 ff. jenes Werkes.

Um den Chemikern, welche jene Schrift nicht besitzen, auch nicht kennen, jene Abhandlung über die realen Typen, auf deren Inhalt ich heute noch Gewicht lege, zugänglich zu machen, gebe ich dieselbe jetzt, 18 Jahre nach ihrer ersten Veröffentlichung, wörtlich wieder, mit der einzigen Abweichung, dass ich an Stelle der damals gebräuchlichen Atomgewichte des Kohlenstoffs, Sauerstoffs, Schwefels u. A. die heute geltenden gesetzt, und darnach die in der Abhandlung vorkommenden Formeln geändert habe. Die Abhandlung führt den Titel:

Ueber die realen Typen der organischen Chemie, von Hermann Kolbe,

und lautet, wie folgt:

„Von den mancherlei Hypothesen über die Zusammensetzungsweise der chemischen Verbindungen, welche in den letzten dreissig Jahren aufgetaucht sind, hat keine so allgemeinen und dauernden Anklang gefunden, wie die von Gerhardt begründete, später mehrfach modificirte Typentheorie. Der Grund hiervon liegt nicht gerade in einem hohen wissenschaftlichen Werthe derselben, sondern ist in anderen Umständen zu suchen. Zunächst waren es die der Typentheorie unmittelbar folgenden schönen Entdeckungen der Säurechloride, der Anhydride einbasischer Säuren und der gemischten Alkoholradikale, wodurch sich Manche für diese, wie man hiernach annahm, überhaupt fruchtbare Theorie einnehmen liessen, hauptsächlich aber sind insbesondere die jüngeren Chemiker für die Typentheorie dadurch bestochen worden, dass dieselbe Jeden, der sich einige chemische Kenntnisse und Uebung im Formuliren erworben hat, leicht befähigt,

über die delikatesten Fragen der Chemie abzuurtheilen, wobei freilich übersehen wird, dass diese Urtheile, wie die ganze Typentheorie, nur die Oberfläche der Erscheinungen berühren."

„Die Typentheorie betrachtet es als eine Hauptaufgabe, die chemischen Verbindungen zu classificiren, und verfährt dabei, indem sie alle Verbindungen nach äusseren Merkmalen und dem allgemeinen chemischen Verhalten in drei Hauptclassen (Typen) eintheilt, ohne die innere Constitution derselben zu beachten, ähnlich, wie wenn ein Zoolog die Thierwelt nach vier Typen classificiren, und etwa zu dem einen Typus diejenigen Thiere zählen wollte, welche zwei Füsse haben, zu dem zweiten Typus die mit vier Füssen, zu dem dritten die, welche mehr als vier Füsse, und zu dem vierten die, welche keine Füsse haben."

„Dieser Vergleich scheint zu übertreiben, und doch fällt er bei genauer Berücksichtigung der Verhältnisse noch zu Ungunsten der Typentheorie aus."

„Die drei Typen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak sind im Grunde nichts anderes, als formale Repräsentanten der Verbindungen einatomiger, zweiatomiger und dreiatomiger Radikale, sie reichen noch dazu nicht einmal aus, um alle organische Verbindungen in diesen drei Classen unterzubringen. Man hat ihnen deshalb später noch eine Menge gemischter Typen hinzugesellt, und da man den Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen keinen realen Werth beilegte, auch die symbolischen Ausdrücke dieser Vorstellungen, die chemischen Formeln, als sogenannte Umsetzuugs- oder Bequemlichkeits-Formeln bloss dazu benutzte, die Beziehungen einer Substanz zu anderen Körpern möglichst deutlich in die Augen springen zu lassen, so ist man dahin gekommen, und hat sich gewöhnt, es als etwas sich von selbst Verstehendes anzusehen, dass ein Körper bald dem einen, bald dem anderen Typus zugerechnet wird, je nachdem es die Bequemlichkeit mit sich bringt."

„Wozu, darf man hier fragen, dann überhaupt noch eine solche Classification nach Typen, vor welcher obige fingirte

zoologische Eintheilung wenigstens den Vorzug hat, dass sie jedes vollendete Thier einer bestimmten Classe zuweist?"

„Der Typentheorie ist nach den ersten glänzenden Entdeckungen, welche sie im Gefolge hatte, steril geworden, sie hat sich überlebt. Man fängt endlich an es sich einzugestehen, dass sie nicht bloss die Frage offen lässt, wie die von ihr angenommenen Radikale weiter gegliedert sind[1]), sondern dass sie überhaupt auf derlei Fragen physiologisch-chemischen Inhalts keine befriedigende Antworten hat. Vor Allem sind es die täglich sich mehrenden Isomerien, welche die Typentheorie unerklärt lässt, und welche deshalb die bisherigen Anhänger derselben nöthigt, sich nach anderen sichereren Fundamenten umzusehen."

„Ich habe vor länger als sechs Jahren, zuerst in Gemeinschaft mit Frankland, der Typentheorie eine andere Betrachtungsweise der organischen Verbindungen entgegengestellt, und dieselben gleichfalls auf Typen zurückgeführt. Man hat neuerdings behauptet, dass meine Betrachtungsweise und meine Typen von denen der Typentheorie nicht sehr verschieden seien, und dass ich dem Typus: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, bloss noch einen vierten, nämlich den Typus Kohlensäure, hinzugefügt habe."

„Nichts ist verkehrter als diese Auffassung. Abgesehen davon, dass ich ausser dem Typus Kohlensäure noch zahlreiche andere, z. B. den Typus CO, SO_2, SO_3 u. a. m. annehme, so herrscht auch an und für sich zwischen meinen Typen und denen der Typentheorie eine Grundverschiedenheit, und diese besteht eben darin, dass meine Typen reale, die der Typentheorie aber formale Repräsentanten der or-

[1]) Vergl. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie, zweite Abtheilung, von H. Kopp (2. Auflage) S. 315. — Die Anhänger der Typentheorie haben die Ergebnisse der Untersuchungen Anderer, welche auf Ermittelung der chemischen Constitution der organischen Radikale gerichtet waren, z. B. die Erfahrung, dass das Acetyl Methyl, dass die Bernsteinsäure Aethylen, und dass das Kakodyl zwei Atome Methyl präexistirend enthält, in ihren Umsetzungsformeln geschickt benutzt. Nie aber hat die Typentheorie selbst eine dieser Wahrheiten zu Tage zu fördern vermocht.

ganischen Verbindungen sind. Ein im Sinne der Typentheorie auf den Typus Wasser zu beziehender Körper braucht weder Wasserstoff noch Sauerstoff, also keinen einzigen Bestandtheil der typischen Verbindung zu enthalten, und gleichfalls zählt die Typentheorie dem Ammoniaktypus Verbindungen zu, welche nicht nur die typischen Wasserstoffatome, sondern auch den Stickstoff durch andere Radikale ersetzt enthalten."

„Auch ich vergleiche eine Menge organischer Verbindungen mit dem Ammoniak als realen Repräsentanten dieser Classe von Körpern, aber nur solche, welche gleich dem Ammoniak den dreiatomigen Stickstoff als Grundradikal besitzen."

„Wenn die Typentheorie neben den bisherigen drei Typen jetzt noch einen Kohlensäuretypus acceptirt, so muss sie denselben ihren Principien gemäss bloss als Musterbild der Verbindungen vieratomiger Elemente überhaupt betrachten, und wird deshalb auf diesen Typus unter Anderem auch die von v. Oefele entdeckte Verbindung: $(C_2H_5)_3SJ$ mit dem vieratomigen Schwefel als Grundradikal beziehen können."

„Nach meiner Auffassung der Typen organischer Verbindungen können dem Kohlensäuretypus durchaus nur solche Körper zugezählt werden, welche den vieratomigen Kohlenstoff als Grundradikal wirklich besitzen."

„Es mögen an dieser Stelle noch einige erläuternde Worte darüber Platz finden, was ich unter „realen Typen" der organischen Chemie verstehe. In meiner, Annalen der Chemie Bd. 113, S. 293 ff. (1860) abgedruckten Abhandlung über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen habe ich den Satz ausgesprochen, „die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge anorganischer Verbindungen, und aus diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden", und habe in diesem Sinne Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak als die natürlichen Typen einer grossen Zahl organischer Verbindungen bezeichnet, welche zum Theil auch im Pflanzenkörper durch eine Reihe

von Substitutionsprocessen aus jenen anorganischen Verbindungen erzeugt werden. In ähnlichem Sinne habe ich das Kakodyloxyd mit der arsenigen Säure verglichen und das Diäthylzinnoxyd auf das Zinnoxyd als Typen bezogen."

„Es ist nicht meine Meinung, dass die organischen Abkömmlinge der anorganischen Verbindungen, wennschon sie aus diesen hier und da unmittelbar durch einfache Substitutionsprocesse wirklich erzeugt werden, mit denselben in einem absolut nothwendigen, genetischen Zusammenhange stehen, so dass, wenn z. B. die arsenige Säure nicht existirte, auch das Kakodyloxyd nicht möglich sei. Indem ich den Alkohol als Derivat der Kohlensäure hinstelle, fasse ich die Beziehungen beider nicht so auf, als ob ohne Kohlensäure kein Alkohol denkbar sei. Selbst die fetten und aromatischen Säuren, welche mit der Kohlensäure das Radikal: CO gemein haben, und sich deshalb als Kohlensäure (C_2O_4, $C=6$, $O=8$) betrachten lassen, deren eines Sauerstoffatom durch Alkoholradikale vertreten ist, sind nicht in dem Sinne auf die Kohlensäure zu beziehen, dass ihrer Existenz die der Kohlensäure nothwendig voraufgehen müsse."

„Es könnten Zweifel darüber entstehen, ob es nicht zweck- und naturgemässer sei, z. B. für die Alkohole das Methyloxydhydrat oder das der Kohlensäure entsprechende Grubengas und für das Diäthylzinnchlorid statt des Zinnoxyds das Zinnchlorid als Typen zu betrachten. Diese Zweifel erweisen sich jedoch als überflüssig, wenn man daran festhält, dass die Verbindungen der anorganischen Chemie überhaupt, d. h. diejenigen Verbindungen der elementaren Radikale, in denen die Sättigungscapacität der letzteren durch einfache Stoffe oder durch die zusammengesetzten Radikale der anorganischen Chemie befriedigt ist, die Typen der organischen Chemie sind. Als organische Verbindungen lassen sich hiernach die Verbindungen derselben elementaren Radikale bezeichnen, worin der Sättigungscapacität der letzteren theilweise oder ganz durch kohlenstoffhaltige Radikale Genüge geleistet ist."

„Methylalkohol und Ameisensäure, wie überhaupt die Methyl- und Formylverbindungen, welche das gemeinschaft-

liche Grundradikal C bloss mit elementaren Stoffen verbunden enthalten, sind deshalb, genau genommen, der anorganischen Chemie zuzuzählen, und, als anorganische Kohlenstoffverbindungen, die nächstliegenden Repräsentanten der organischen Alkohole, fetten und aromatischen Säuren."

Marburg 1865.

Vorläufige Notiz über das Hopfenöl aus käuflichem Lupulin;

von

J. Ossipoff.

Die Zusammensetzung des Hopfenöls ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Nach Personne's Untersuchungen ist dasselbe ein Gemenge zweier Körper: eines Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{16}$, und einer sauerstoffhaltigen Verbindung: $C_{10}H_{16}O$.

Der erstere kann zu den sogen. Terpenen gehören. Was den anderen Körper betrifft, so ist dessen Zusammensetzung noch ganz unsicher; vielleicht enthält er 2 At. Wasserstoff mehr, als Personne angenommen hat.

Um die Frage nach der Natur des Hopfenöls zu lösen, habe ich eine Reihe von Versuchen begonnen. Durch diese Notiz bezwecke ich, die Bearbeitung dieses Gegenstandes mir eine Zeit lang zu reserviren.

Das Hopfenöl wird durch Destillation des käuflichen Lupulins mit Wasser bereitet; das mit kohlensaurem Kali gesättigte Destillat giebt an Aether ein Oel ab, welches man mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron schüttelt und sodann über kohlensaurem Kali, zuletzt über Chlorcalcium trocknet.

Salzsäure wirkt auf das so gereinigte Oel unter Bildung harziger Produkte ein. — Mit Brom reagirt dasselbe so energisch, dass es verkohlt. Lässt man aber in seine,

mit Eis gekühlte Lösung in Chloroform Brom eintropfen, so tritt Entfärbung ein, was auf die Entstehung eines Additionsproduktes hinweist; das erzeugte Bromür ist ein gelbliches Oel von charakteristischem Geruch; jedoch wurde dasselbe noch nicht rein erhalten.

Durch Erhitzen des (gereinigten) Hopfenöls mit 50proc. Schwefelsäure (im Rohr auf 150°) löst sich ein Theil desselben; im Destillat von der wässrigen Lösung findet sich eine Säure, welche ein krystallinisches Barytsalz und ein Silbersalz liefert, dessen Gehalt an Silber 42,5 pCt. beträgt.

Mit Chromsäuregemisch behandelt, wird das Hopfenöl zum Theil oxydirt. Im Destillat der sauren Lösung habe ich durch fractionirtes Sättigen mit Alkali und durch ebensolches Fällen mit Silbersalpeter Essigsäure und Valeriansäure nachgewiesen.

Trägt man in das Hopfenöl Natrium ein, so löst sich dieses unter Erwärmung und Gasentwickelung darin auf; das Oel färbt sich braun und wandelt sich schliesslich in eine rothbraune, zum Theil krystallinische, in Wasser unlösliche Masse um. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt diese unter Abscheidung eines Oels (eines Terpens?); die wässrige Lösung enthält flüchtige Säuren, deren eine wahrscheinlich Valeriansäure ist. — Die Einwirkung von Jodmethyl und von Acetylchlorid auf obige Natriumverbindung soll noch studirt werden.

Charkow, October 1883.

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Zweite Abhandlung:

Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat.

I.

In einer früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dass die „prädisponirenden“ Wirkungen der Säuren durch ebendieselben Eigenschaften bedingt werden, welche für die Salzbildung und das chemische Gleichgewicht bei der Concurrenz mehrerer Säuren um eine Basis maassgebend sind. Die vorliegende Arbeit hat zum Zweck, einen ähnlichen Nachweis für die „katalytischen“ Wirkungen der Säuren zu führen.

Berzelius hat bekanntlich diejenigen chemischen Vorgänge, zu deren Zustandekommen ein bestimmter Stoff nothwendig ist, ohne dass derselbe doch durch den Vorgang eine chemische Aenderung erfährt, unter dem Namen der katalytischen oder Contacterscheinungen zusammengefasst. Im Laufe der Zeit sind vielerlei heterogene Dinge in diese Rubrik gebracht worden, so dass eine Erklärung, welche für die einen passt, auf die anderen nicht anwendbar ist. Die nachstehenden Darlegungen sollen sich nur mit einer bestimmten, allerdings ziemlich ausgedehnten Klasse dieser Erscheinungen befassen, deren am längsten bekannter Typus die Inversion des Rohrzuckers durch freie Säuren ist. Ich habe die Bearbeitung speciell dieses Vorganges nicht vorgenommen, da Herr Urech mit derselben beschäftigt ist, wenn auch unsere Gesichtspunkte nicht die gleichen sind. Auch ist wegen der ungenügenden Kenntniss der chemischen Constitution des Rohrzuckers die Erscheinung nicht durchsichtig genug, um weitergehende allgemeine Schlussfolgerungen zu gestatten. Dagegen habe ich einen anderen „katalytischen“ Process untersucht, welcher, soviel mir bekannt, bisher nicht

beachtet wurde, obwohl er von sehr allgemeiner Beschaffenheit ist; derselbe hat den besonderen Vorzug, dass er den Mechanismus der Katalyse auf anderweitig wohlbekannte Vorgänge zurückzuführen gestattet.

Wenn man wässrige Lösungen von Aethylacetat, Methylacetat oder ähnlichen Verbindungen bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt, so erfahren sie eine sehr langsame Zersetzung in Alkohol und Säure, welche in 2—3 Tagen erst ein Procent der vorhandenen Estermenge beträgt. Fügt man verdünnte Salzsäure, Salpetersäure oder irgend eine andere starke Säure hinzu, so ist nach 24 Stunden beinahe die ganze Estermenge zerfallen. Ueber den Verlauf des Processes kann man sich sehr bequem durch Titriren mit verdünntem Barytwasser unterrichten. Man findet dabei, dass die Geschwindigkeit des Zerfalls von der Menge und der Natur der Säure abhängig ist; Weinsäure z. B. braucht Wochen, um die Zersetzung so weit zu führen, wie Salzsäure sie in Stunden bringt.

Die Menge der hinzugesetzten Säure erleidet dabei keine Veränderung; wir haben es somit mit einer wohl charakterisirten „Contactwirkung" zu thun. Ich habe mich speciell davon überzeugt, indem ich die Salzsäure vor und nach der Reaction durch Titriren mit Silber bestimmte; hätte sich Chlormethyl gebildet, so wäre ein entsprechendes Minus beim zweiten Versuch zu Tage gekommen. Davon war nichts zu bemerken: 2 Ccm. der Lösung brauchten zuerst 13,36, 13,34, später 13,32, 13,35 Ccm. Zehntel-Silberlösung, also gleiche Quantitäten.

Trotzdem erscheint mir die Verwandtschaft zwischen Salzsäure und Methylalkohol bestimmend für den Zersetzungsprocess zu sein. Dieselbe wirkt „prädisponirend" in dem in meiner früheren Abhandlung entwickelten Sinne auf den Ester und veranlasst dessen Zerfall unter Wasseraufnahme. Ob dabei sich vorübergehend Chlormethyl bildet, welches durch das reichlich vorhandene Wasser sofort wieder zerlegt wird, lässt sich nicht entscheiden, da unter allen Umständen die in jedem Zeitmoment vorhandene Menge Chlormethyl nur verschwindend gering ist; es lässt sich eben so gut an-

nehmen, dass die auf die Zerlegung des Esters gerichtete Tendenz der Säure die im gleichen Sinne verlaufende Wirkung des Wassers unterstützt und steigert, ohne dass es wirklich zur Bildung von Chlormethyl kommt.

Jedenfalls ist der in Rede stehende Vorgang einfacher, als die in der vorigen Abhandlung behandelte Zerlegung des Acetamids durch Säuren, da jetzt die Menge eines der wirkenden Körper keine Aenderung erfährt. Ist a die Menge der Säure, b die des Esters, so ist der in einem Zeitelement dt zersetzte Antheil dx nach Guldberg-Waage proportional dem Produkt der auf einander wirkenden Massen, wobei a unverändert bleibt, während b um x abnimmt. Wir haben also, wenn c eine Constante ist:

$$\frac{dx}{dt} = c \, . \, a \, (b - x)$$

und integrirt

$$- \log (b - x) = cat - \log b,$$

wo log den natürlichen Logarithmus bedeutet. Die Integrationsconstante ergiebt sich aus der Bedingung, dass t und x gleichzeitig Null sind.

Diese Gleichung $\log b - \log (b - x) = cat$ stellt in der That den Zersetzungsverlauf mit sehr grosser Genauigkeit dar. Ich habe zu ihrer Prüfung 10 Ccm. normaler Salzsäure mit 1 Ccm. Methylacetat (welches noch etwas Methylalkohol enthielt) versetzt, auf 15 Ccm. im Messkölbchen verdünnt und bei 25° im Thermostaten stehen lassen. Von Zeit zu Zeit wurde 1 Ccm. der Lösung mit einer feinen Pipette herausgenommen und mit sehr verdünntem Barytwasser (etwa $^1/_{20}$ normal) titrirt, wobei die Zunahme der freien Säure den Verlauf der Reaction ermessen liess. Ich erhielt folgende Zahlen:

Tab. I.

Zeit (Minuten).	Barytlösung. I.	II.	Mittel.	Zersetzter Ester.
15	14,22	14,28	14,25	0,92
35	15,34	15,49	15,47	2,14
60	16,85	16,84	16,85	3,52
90	18,23	18,25	18,24	4,91
120	19,51	19,45	19,48	6,15
160	20,90	20,94	20,92	7,59

Zeit (Minuten).	Barytlösung. I.	II.	Mittel.	Zersetzter Ester.
200	22,19	22,10	22,15	8,82
240	23,14	23,05	23,10	9,77
300	24,20	24,21	24,21	10,88
400	25,42	25,50	25,46	12,13
540	26,40	26,43	26,42	13,09
∞	27,47	27,41	27,44	14,11

Man überzeugt sich aus dem Vergleich der beiden Versuchsreihen, wie regelmässig der Vorgang verläuft. Da unter den angegebenen Verhältnissen die Salzsäure allein $^2/_3 . 20 = 13,33$ Ccm. Barytwasser verbrauchte, so sind die Ueberschüsse über diesen Werth der zersetzten Estermenge proportional; auf diese Weise ist die letzte Spalte entstanden, die dem x der Gleichung entspricht. Was die Constante b betrifft, so entspricht diese nicht der ganzen Menge des vorhandenen Esters, sondern der unter den obwaltenden Umständen zersetzbaren. Dass zwischen beiden ein Unterschied vorhanden ist, geht aus einigen Versuchen hervor, bei welchen ich die Lösungen mit überschüssigem Barytwasser längere Zeit bei 100° digerirte. Unter diesen Umständen wird der Ester völlig zersetzt und die abtrennbare Essigsäure war 15,47 Ccm. Barytwasser äquivalent, während nach der oben beschriebenen Versuchsweise auch nach sehr langer Einwirkung nicht mehr als 14,11 Ccm. erhalten wurden. Es stellt sich hier ein chemisches Gleichgewicht zwischen Methylalkohol, Essigsäure, Methylacetat und Wasser her, vollkommen analog denen, die von Berthelot und Péan de St. Gilles studirt worden sind, wobei wegen der grossen Wassermenge nur wenig Methylacetat unangegriffen bleibt.

Um die Grösse b zu bestimmen, ist, theoretisch genommen, eine unendlich lange Zeit erforderlich. Eine kleine Rechnung lehrt indess, dass schon in verhältnissmässig kurzer Frist ein Zustand eintritt, welcher praktisch mit dem nach unendlich langer Zeit eintretenden identificirt werden kann. Nach der Formel verhalten sich die Zeiten t_1, t_2, t_3, in welchen folgeweise 0,5, 0,99 und 0,999 des Esters zersetzt sind, wie:

$$\log 1 - \log(1 - 0{,}5) = 0{,}3010 = cat_1$$
$$\log 1 - \log(1 - 0{,}99) = 2{,}0000 = cat_2$$
$$\log 1 - \log(1 - 0{,}999) = 3{,}0000 = cat_3,$$

wo statt der natürlichen Logarithmen Brigg'sche genommen sind, da es hier nur auf die Verhältnisse ankommt. Nehmen wir die Zeit der halben Zersetzung t_1 zur Einheit, so wird $ca = 0{,}3010$ und $t_2 = 6{,}64\,t_1$, $t_3 = 9{,}97\,t_1$, d. h. in einer Zeit, welche 6,64mal länger ist, als die zur halben Zersetzung erforderliche, bleibt noch 1 Proc., in der 9,97fachen Zeit nur noch $^1/_{10}$ Proc. des überhaupt zersetzbaren Esters unzersetzt. Da die Genauigkeit der Messungen die letztere Grenze nicht erreicht, so lässt sich als Regel annehmen, dass in einer Zeit, die zehnmal so lang, als die der halben Zersetzung ist, der Endzustand innerhalb der Fehlergrenzen erreicht ist. In dem mitgetheilten Beispiel ist nach etwa 140 Min. die Hälfte zersetzt, nach 1400 Min. oder rund 24 Stunden ist somit der Endzustand eingetreten. Ich habe mich überzeugt, dass in der That der Titer der Flüssigkeit sich nach einem Tage weiter nicht ändert.

Eine zweite Bemerkung muss in Bezug auf die Bestimmung der Zeit gemacht werden. In der Tabelle ist sie von dem Augenblick an gerechnet, in welchem der erste Tropfen Methylacetat mit der Säure in Berührung kam; es ist aber einleuchtend, dass sie auf diese Weise zu gross angenommen ist. Bis der Ester sich aufgelöst hat und das Ganze auf die Temperatur des Thermostaten gekommen ist, finden Verzögerungen der Zersetzung statt, welche sich unmittelbar nicht in Rechnung ziehen lassen, von denen man aber sagen kann, dass sie einer bestimmten Zeitdauer äquivalent sein werden, welche von der Art des Manipulirens, der Zimmertemperatur u. dergl. abhängt; diese Störung ist namentlich bedeutend bei kurzer Versuchsdauer und verschwindet mehr und mehr für grössere Zeitwerthe. Unter vorläufiger Voraussetzung der Richtigkeit der oben gegebenen Gleichung kann man den Werth der Zeitcorrection Δ leicht finden; es ist dann zu schreiben:

$$\log b - \log(b - x) = ac(1 - \Delta),$$

und man hat zuzusehen, welche Grösse von der Zeit t ab-

gezogen werden muss, um beide Seiten der Gleichung proportional zu machen. In der folgenden Tabelle sind die Werthe $\log b - \log (b - x)$ berechnet und nach einander mit t, $t - 1$ und $t - 2$ dividirt; letztere Quotienten sollen der Theorie nach constant sein. Die Werthe von x und b sind mit 100, die Logarithmen mit 10000 multiplicirt, um Brüche zu vermeiden.

Tab. II.

t	$\log b - \log (b-x)$	$\Delta = 0$	$\Delta = 1$	$\Delta = 2$
15	292	18,8	20,9	22,5
35	716	20,5	21,1	21,7
60	1249	20,8	21,2	21,5
90	1858	20,6	20,9	21,1
120	2487	20,7	20,9	21,1
160	3354	21,0	21,1	21,2
200	4260	21,3	21,4	21,5
240	5129	21,4	21,4	21,5
300	6402	21,3	21,4	21,5
400	8539	21,3	21,4	21,4
540	11427	21,2	21,3	21,3
		20,9	21,18	21,5

Der Anforderung der Constanz entspricht am meisten die zweite Spalte mit $\Delta = 1$, welche den mittleren Fehler $\pm 0{,}06$ hat, während die beiden anderen Spalten $\pm 0{,}22$ und $\pm 0{,}12$ ergaben; wir haben also eine Minute als Aequivalent der zum Ausgleich erforderlichen Zeit anzusehen. Man überzeugt sich aus dem Anblick der Tabelle, dass der Einfluss des Zeitfehlers nur in den ersten Reihen namhaft ist; später tritt derselbe ganz zurück.

Gleichzeitig ergiebt sich die Anwendbarkeit der Formel $\log b - \log (b - x) = a \cdot c \cdot t$, da die Schwankungen um den Mittelwerth keinem bestimmten Gesetz folgen. Auch zeigen andere Säuren ein vollkommen entsprechendes Verhalten, wie aus den nachfolgenden Tabellen hervorgeht. Die Spalten derselben enthalten nach einander 1) die Zeit t, 2) 3) und 4) die experimentell gefundenen Werthe x, sowie deren Mittel, 5) die Grösse $\log b - \log (b - x)$ in Brigg'schen Logarithmen, 6) den vorigen Werth, dividirt durch $t - 1$, oder die Constante $\frac{1}{M} \cdot c \cdot a$, wo M der Modulus der Brigg'schen Logarithmen, 0,42429, ist.

Tab. III. Salpetersäure.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b - x)$	Const.
15	81	91	86	273	19,5
35	191	203	197	655	19,3
60	318	321	320	1113	18,9
90	469	460	465	1739	19,5
120	586	586	586	2336	19,6
160	717	724	721	3116	19,1
200	837	842	840	3936	19,7
240	940	927	933	4724	19,7
300	1051	1052	1052	5918	19,7
400	1190	1183	1187	7932	19,9
540	1304	1285	1295	10757	19,9
∞	1411	1417	1414		19,58

Tab. IV. Chlorwasserstoffsäure.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b - x)$	Const.
15	81	86	84	264	18,9
35	—	199	199	660	19,5
60	324	321	323	1124	19,1
90	460	456	458	1701	19,1
120	587	580	584	2314	19,6
160	719	711	715	3063	19,3
200	834	842	838	3904	19,6
240	938	930	934	4685	19,6
300	1059	1085	1047	5850	19,5
400	1191	1175	1183	7878	19,7
540	1288	1277	1283	10362	19,1
∞	1411	1417	1414		19,36

Tab. V. Bromwasserstoffsäure.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b - x)$	Const.
15	87	89	88	278	20,0
35	201	203	202	670	19,7
60	332	349	341	1198	20,1
90	472	486	479	1791	20,1
120	599	614	607	2434	20,3
160	742	754	748	3260	20,5
200	855	867	861	4067	20,4
240	949	974	961	4921	20,6
300	1065	1084	1075	6180	20,7
400	1188	1210	1199	8153	20,4
540	1293	1310	1303	10969	20,3
∞	1418	1414	1416		20,28

Die Constanten der vier Säuren sind zufällig annähernd gleich; späterhin werden entsprechende Tabellen für andere Säuren mitgetheilt werden, aus denen hervorgeht, dass ganz enorme Verschiedenheiten derselben stattfinden; daselbst werde ich auch auf ihre Bedeutung zu sprechen kommen. Hier handelt es sich um den Nachweis, dass der Verlauf der Zersetzung, unabhängig von der Natur der Säure, derselben Formel entspricht; man darf ihn wohl als erbracht ansehen.

Ich habe es indessen doch nicht für überflüssig gehalten, die Formel nach bestimmten Richtungen schärfer zu prüfen, als durch die eben mitgetheilten Versuche möglich war. Aus ihr geht zunächst hervor, dass b und x einander proportional sein müssen, oder dass nach gleichen Zeiten gleiche Bruchtheile des gesammten Esters zersetzt werden, unabhängig davon, wie viel Ester zu Anfang da war. Die Gleichung lässt sich nämlich $\log \frac{b}{b-x} = act$ oder auch $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}} = act$ schreiben, woraus die Proportionalität von x und b unmittelbar folgt. Voraussetzung ist dabei, dass c und a unverändert bleiben, dass also dieselbe Säure in derselben Menge angewendet wird.

Um diese Beziehung zu prüfen, habe ich je 10 Ccm. normaler Salzsäure mit 2, 1, 0,5 und 0,3 Ccm. Methylacetat versetzt und jedesmal auf 15 Ccm. verdünnt. Die Temperatur betrug 25,2°; im Uebrigen entsprechen die Tabellen ganz den früheren; die Zeiten sind bereits corrigirt.

Tab. VI.

10 Ccm. Salzsäure, 2 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
30	402	398	400	726	24,2
60	733	726	730	1433	23,9
90	1024	1012	1018	2168	24,1
120	1255	1261	1258	2882	24,0
160	1527	1515	1521	3840	24,0
200	1746	1726	1736	4815	24,1
240	1919	1897	1908	5784	24,1

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
300	2117	2106	2112	7328	24,4
360	2266	2258	2252	8827	24,5
420	2359	2347	2353	10362	24,6
480	2432	2424	2428	11938	24,9
∞	2602	2587 2591	2596		24,19

Tab. VII.

10 Ccm. Salzsäure, 1 Ccm. Methylacetat.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
30	211	210	211	691	23,0
60	377	373	375	1319	22,0
90	523	527	525	1986	22,1
120	649	652	651	2628	21,9
160	798	797	795	3516	22,1
200	906	905	906	4342	21,7
240	1005	1002	1004	5229	21,8
300	1120	1122	1121	6615	22,0
360	1209	1206	1208	8041	22,2
420	1267	1257	1262	9245	22,0
480	1312	1315	1314	10757	22,5
∞	1432 1432	1435 1437	1434		21,96

Tab. VIII.

10 Ccm. Salzsäure, 0,5 Ccm. Methylacetat.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
30	112	110	111	680	22,7
60	194	194	194	1267	21,1
90	271	265	269	1878	20,9
120	338	333	336	2510	20,9
160	414	410	412	3354	21,0
200	464	466	465	4056	20,3
240	522	516	519	4908	20,4
300	581	580	581	6162	20,5
360	627	627	627	7399	20,6
420	662	658	660	8601	20,5
480	691	689	690	10044	20,9
∞	769 768	763 764	766		20,71

Tab. IX.

10 Ccm. Salzsäure, 0,3 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log(b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
30	60	60	60	600	20,0
60	113	111	112	1192	19,9
90	163	157	160	1831	20,3
120	204	197	201	2457	20,5
160	247	243	245	3242	20,3
200	281	276	279	3969	19,8
240	311	307	309	4724	19,7
300	349	344	347	5939	19,8
360	379	373	376	7144	19,8
420	402	389	397	8327	19,8
480	414	411	413	9469	19,6
∞	469 471	460 464	466	.	19,99

Wie man sieht, ist die Proportionalität zwischen b und x keine strenge; der Mittelwerth der Constanten wird mit abnehmender Estermenge kleiner, statt unverändert zu bleiben. Es ist für

2	Ccm.	Methylacetat	die	Constante	24,19
1	„	„	„	„	21,96
0,5	„	„	„	„	20,71
0,3	„	„	„	„	19,99,

sie nimmt also nahe proportional der Estermenge ab. Doch ist diese Abnahme der Constanten nicht dadurch bedingt, dass die in einer gegebenen Zeit zersetzte Estermenge verhältnissmässig kleiner wird, wenn die anfängliche Menge des Esters abnimmt, denn es wird im Gegentheil in gleicher Zeit mehr als die Hälfte Ester in der 1 Ccm. enthaltenden Lösung gegenüber der mit 2 Ccm. zersetzt, sondern die Verminderung der Constanten liegt darin, dass der Endzustand einer um so weiter gehenden Zersetzung entspricht, je weniger Ester von Anfang an zugegen war. Es verbrauchten

2	Ccm.	Ester	25,96,	also	pro	Ccm.	12,98
1	„	„	14,34,	„	„	„	14,34
0,5	„	„	7,66,	„	„	„	15,32
0,3	„	„	4,66,	„	„	„	15,53.

Es nimmt also b und x gleichzeitig mit steigender Verdünnung des Esters zu, aber b schneller als x, wodurch eben die Constante abnimmt.

Zwischen den Endwerthen und den Constanten besteht die einfache Beziehung, dass sie umgekehrt proportional sind. Multiplicirt man die soeben gegebenen, auf 1 Ccm. bezogenen Endwerthe mit den entsprechenden Constanten, so erhält man übereinstimmende Produkte.

$$12{,}98 \times 24{,}19 = 313{,}9$$
$$14{,}34 \times 21{,}96 = 314{,}8$$
$$15{,}32 \times 20{,}71 = 317{,}8$$
$$15{,}53 \times 19{,}99 = 310{,}5$$

Mittel: 314,3

Daraus würde die empirische Relation folgen, dass bei verschiedenen anfänglichen Estermengen dem Ausdrucke $\log \frac{b}{b-x} = c \,.\, a \,.\, t$ noch ein durch das Verhältniss von ursprünglich vorhandener und schliesslich zersetzter Estermenge bestimmter Factor hinzuzufügen ist, wodurch derselbe die Form $\log \frac{b}{b-x} = c \,.\, a \frac{b}{\beta} \,.\, t$ erhält; β bedeutet darin die ursprünglich vorhandene gesammte Estermenge. Aus den oben mitgetheilten Daten für die anderen Säuren geht hervor, dass bei gleicher ursprünglicher Estermenge auch die schliesslich zersetzte Estermenge die gleiche ist, unabhängig von der Natur der Säure, so dass durch die eben besprochenen Verhältnisse die Vergleichbarkeit der mit verschiedenen Säuren erhaltenen Werthe der Constanten nicht leidet.

Indessen gilt diese Relation nur für den speciellen Fall. Ich habe, um sie zu prüfen, wachsende Antheile des Wassers durch gleiche Volume eines indifferenten Lösungsmittels, als welches ich Aceton benutzte, ersetzt und dadurch bei gleicher ursprünglicher Estermenge den „zersetzbaren“ Antheil vermindert. Letzterer hängt, wie schon erwähnt, von dem chemischen Gleichgewicht zwischen Methylalkohol, Essigsäure, Methylacetat und Wasser ab und ändert sich mit jeder Aenderung der Verhältnisse.

Für jeden Versuch wurden 5 Ccm. zweifach normaler

dünnt. Die Tabellen sagen das Weitere. Die Temperatur war 26°.

Tab. X. 5 Ccm. HNO_3 (0,5), 2 Ccm. Methylacetat.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
28	361	361	361	685	24,5
58	681	677	679	1397	24,1
88	956	950	953	2111	24,0
118	1196	1202	1199	2882	24,4
158	1457	1462	1460	3872	24,5
198	1671	1673	1672	4895	24,7
238	1843	1831	1837	5901	24,8
298	2018	2031	2025	7447	25,0
358	2167	2171	2169	9101	25,4
418	2250	2258	2254	10555	25,3
478	2314	2314	2314	11938	25,0
∞	2476 2480	2465 2480	2475		24,70

Tab. XI. 5 Ccm. HNO_3 (1/2), 2 Ccm. Ester, 1 Ccm. Aceton.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
29	358	356	357	726	25,1
59	668	666	667	1481	25,1
89	924	919	922	2211	24,9
119	1149	1142	1146	2976	25,1
159	1391	1390	1391	3990	25,1
199	1585	1581	1583	5003	25,2
239	1746	1737	1742	6073	25,4
299	1920	1920	1920	7697	25,7
359	2044	2033	2039	9245	25,7
419	2131	2139	2135	11135	26,6
479	2198	2183	2191	12757	(26,6)
∞	2316 2310	2310 2314	2313		26,00

Tab. XII. 5 Ccm. HNO_3 (1/2), 2 Ccm. Ester, 2 Ccm. Aceton.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
29	341	340	341	747	25,8
59	632	632	632	1506	25,6
89	870	—	870	2248	25,3
119	1080	1089	1085	3045	25,6
159	1309	1314	1312	4078	25,7
199	1494	1502	1498	5157	25,9
239	1641	1648	1645	6271	26,2

t	x			$\log b - \log(b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
299	1802	1809	1806	7905	26,5
359	1921	1919	1920	9626	26,8
419	2008	2000	2004	11549	26,6
479	2060	2043	2052	13188	(27,5)
∞	{ 2167	2143	2156		26,00
	2174	2139			

Tab. XIII. 5 Ccm. HNO_3 (1/2), 2 Ccm. Ester, 4 Ccm. Aceton.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b - x)$	Const.
29	308	302	305	773	26,6
59	553	551	552	1524	25,8
89	745	743	744	2218	25,6
119	937	943	940	3045	25,6
159	1140	1141	1141	4112	25,8
199	1286	1293	1290	5114	25,7
239	1413	1430	1417	6198	25,9
299	1561	1552	1557	7852	26,3
359	1661	1659	1660	9626	26,8
419	1744	1722	1733	11549	27,6
479	1782	1783	1783	13665	(28,5)
∞	{ 1858	1864	1864		26,09
	1872	1862			

Tab. XIV. 5 Ccm. HNO_3 (1/2), 2 Ccm. Ester, 6 Ccm. Aceton.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b - x)$	Const.
29	255	254	255	762	26,3
59	472	465	469	1530	25,9
89	658	648	653	2314	26,0
119	806	797	802	3072	25,8
159	976	969	973	4145	26,1
199	1101	1082	1092	5100	25,7
239	1220	1211	1216	6364	26,6
299	1332	1315	1324	7878	26,4
359	1413	1403	1408	9626	26,8
419	1444	1454	1449	10757	25,7
479	1516	1506	1511	13565	(28,3)
∞	{ 1596	1565	1581		26,11
	1590	1578			

Tab. XV. 5 Ccm. HNO_3 (1/2), 2 Ccm. Ester, 8 Ccm. Aceton.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b - x)$	Const.
29	207	205	206	762	26,3
59	378	376	377	1549	26,8
89	525	518	522	2336	26,3
119	649	641	645	3134	26,3
159	782	782	782	4237	26,6

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
199	867	872	870	5129	25,8
239	957	953	955	6216	26,1
299	1050	1046	1048	7852	26,3
359	1118	1115	1117	9586	26,7
419	1151	1148	1150	10809	25,9
479	1201	1199	1200	13565	(28,3)
∞	1260 1250	1256 1255	1255		26,26

Die in Klammern geschlossenen Zahlen sind nicht für den Mittelwerth benutzt worden.

Ich stelle zur Uebersicht die Werthe der Constanten mit denen von b und den Acetonmengen zusammen.

Aceton.	b	Const.
0	2475	24,70
1	2313	25,39
2	2156	26,00
4	1864	26,09
6	1581	26,11
8	1255	26,26

Wie man sieht, nehmen die Constanten nur ganz wenig zu, während die zersetzbare Estermenge b auf die Hälfte heruntergeht, beide Reihen sind also nicht entfernt umgekehrt proportional, wie früher. Die allgemeine Formel bleibt dabei immer anwendbar. Es verhält sich das acetonhaltige Gemenge so, als wäre ein gewisser, von der Menge des Acetons abhängiger Antheil des Esters vollständig ausser Action gesetzt. Die Beziehung zwischen der Menge des Acetons und dem Grenzwerth b ist eine sehr einfache: die Aenderung des letzteren ist proportional dem Acetonzusatz. Zieht man die Werthe von b von dem ersten, für die acetonfreie Lösung gefundenen 2475 ab, so erhält man folgende Vergleichstafel:

Acetonmenge.	Aenderung von b im Ganzen.	Aenderung von b für 1 Ccm. Aceton.
1	162	162
2	319	160
4	611	153
6	894	149
8	1220	153
		155

Das verhältnissmässig einfache Verhalten der acetonhaltigen Lösungen ist werthvoll für die Untersuchung solcher Säuren, die sich in Wasser nicht oder nur schwer lösen, während sie in Aceton löslich sind, wie z. B. die Mehrzahl der aromatischen Säuren.

Viel complicirter gestalten sich die Verhältnisse, wenn statt des Acetons Methylalkohol benutzt wird. Der letztere betheiligt sich wesentlich an der Herstellung des schliesslichen Gleichgewichts und hat daher einen tiefgehenden Einfluss auf den ganzen Zersetzungsvorgang. Ich gebe zunächst die Versuchsdaten, zu denen die Seite 460 gegebene Tabelle mit 5 Ccm. HNO_3 (0,5), 2 Ccm. Methylacetat hinzuziehen ist.

Tab. XVI.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 1 Ccm. Methylalkohol.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	342	347	345	809	28,9
58	643	647	645	1656	28,6
88	892	893	893	2510	28,6
118	1106	1106	1106	3410	28,9
138	1317	1339	1328	4579	29,0
198	1497	1499	1498	5800	29,3
238	1616	1630	1630	6946	29,2
298	1771	1767	1769	8861	29,7
358	1864	1861	1863	10757	30,1
418	1912	1906	1909	12147	29,1
478	1958	1960	1959	14437	(30,2)
∞	2029	2026	2033		29,14
	2039	2039			

Tab. XVII.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 2 Ccm. Methylalkohol.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
28	327	336	332	942	33,7
58	604	613	610	1925	33,2
88	848	838	841	2958	33,6
118	1000	1024	1012	3915	33,2
138	1201	1214	1208	5361	33,9
198	1340	1343	1342	6737	34,0
238	1441	1449	1445	8210	34,5
298	1542	1539	1541	10223	34,3

t	x I.	x II.	x Mittel.	log b — log (b — x)	Const.
358	1603	1602	1603	12366	34,5
418	1629	1631	1630	13768	33,0
∞	1702 1706	1701 1702	[1703]		33,79

Tab. XVIII.

5 Ccm. HNO_3 (1/2), 2 Ccm. Methylacetat, 4 Ccm. Methylalkohol.

t	I.	II.	Mittel.	log b — log (b — x)	Const.
28	292	291	292	1232	44,0
58	522	515	519	2510	43,3
88	691	687	689	3799	43,2
118	829	819	824	5186	44,0
158	941	937	939	6861	43,4
198	1028	1022	1025	8761	44,2
238	1064	—	1064	11192	(47,1)
298	1130	1120	1125	13098	44,0
358	1153	1151	1152	15850	44,3
418	1170	1164	1167	18539	44,4
∞	1184 1187	1176 1181	[1188]		43,87

Tab. XIX.

5 Ccm. HNO_3 (1/2), 2 Ccm. Methylacetat, 8 Ccm. Methylalkohol.

t	I.	II.	Mittel.	log b — log (b — x)	Const.
28	201	201	201	1952	69,8
58	333	341	337	4023	69,3
88	421	422	422	6180	70,2
118	475	477	476	8416	71,2
158	507	509	508	10655	67,4
198	523	535	529	13188	66,6
238	538	544	541	15686	65,9
298	540	553	547	17959	(60,4)
∞	553 557	552 562	[556]		68,63

Ich stelle wieder die Mengen des Methylalkohols, die Grenzwerthe *b* und die Constanten zusammen.

Methylalkohol.	Grenze *b*.	Const.
0	24,75	24,70
1	20,83	29,14
2	17,03	33,79
4	11,88	43,87
8	5,56	68,63

Eine Annäherung an die oben bei veränderlicher Estermenge gefundene umgekehrte Proportionalität zwischen b und Const. findet insofern statt, als beide Reihen in entgegengesetztem Sinne verlaufen, die Produkte nehmen jedoch stark ab. Eben so wenig findet zwischen b und der Menge des Methylalkohols eine einfache Beziehung statt. Von den Versuchen mit Aceton unterscheiden sich diese durch den viel stärkeren Einfluss des Zusatzes auf die Grenze und die Geschwindigkeitsconstante. Während die erstere dort durch 8 Ccm. Aceton noch nicht auf die Hälfte heruntergegangen war, ist sie hier durch die gleiche Menge Methylalkohol auf fast ein Fünftel reducirt; gleichzeitig hat die Geschwindigkeitsconstante um das $2^1/_2$fache zugenommen, während sie dort fast unverändert geblieben war.

Zu einer ausreichenden Erklärung dieser Gegensätze fehlen zur Zeit noch die Anhaltspunkte. Ich habe dieselben nicht zu beschaffen unternommen, da mich das zu weit geführt hätte, indem schon die Erledigung der Hauptfragen einen kaum zu bewältigenden Umfang von Versuchen beansprucht. Ich habe an ähnlichen Präliminarversuchen nur noch eine Reihe mit Aethylalkohol durchgeführt, um über die Anwendbarkeit dieses Körpers als Lösungs- und Verdünnungsmittel ein Urtheil zu gewinnen. A priori liess sich nämlich nicht entscheiden, ob sich derselbe dem indifferenten Aceton ähnlich verhalten, oder ob die chemische Analogie mit dem Methylalkohol einen entsprechenden, nur noch verwickelteren Einfluss auf die Zersetzungsverhältnisse zur Folge haben würde.

Die folgenden Versuche sind mit zweifach normaler Salpetersäure, wie die früheren, ausgeführt; die erste Reihe auf Seite 463 ist auch hier zu benutzen.

Tab. XX.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 1 Ccm. Alkohol.

t	x			$\log b - \log (b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
31	383	387	385	804	25,9
61	683	687	685	1555	25,5

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
91	941	949	945	2336	25,7
121	1160	1171	1166	3125	25,8
161	1402	1413	1408	4202	26,1
201	1592	1597	1595	5258	26,2
241	1748	1775	1762	6478	26,9
301	1927	1935	1931	8239	27,3
361	2017	2024	2021	9547	26,4
421	2113	2115	2114	11549	27,5
481	2151	2169	2160	13010	27,1
∞	2261 2259	2288 2290	2274		26,40

Tab. XXI.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 2 Ccm. Alkohol.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
31	352	372	362	835	26,9
61	646	647	647	1630	26,7
91	882	879	881	2411	26,5
121	1088	1092	1090	3251	26,9
161	1311	1313	1312	4365	27,1
201	1487	1490	1489	5528	27,5
241	1623	1626	1625	6696	27,8
301	1768	1768	1768	8416	28,0
361	1868	1870	1869	10177	28,2
421	1950	1957	1951	12596	29,9
481	1996	1996	1996	14685	30,0
∞	2070 2069	2067 2068	2069		

Tab. XXII.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 4 Ccm. Alkohol.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
32	306	312	309	872	27,2
62	541	553	547	1688	27,3
92	746	752	749	2526	27,5
122	919	920	920	3382	27,7
162	1098	1102	1100	5522	27,9
202	1242	1255	1248	5751	28,5
242	1354	1370	1362	7033	29,1
302	1470	1486	1478	8861	29,7
362	1557	1562	1560	10862	30,0
422	1644	1647	1646	15086	35,8
482	1650	1656	1653	15686	32,6
∞	1687 1696	1710 1705	1700		

Tab. XXIII.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 6 Ccm. Alkohol.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
32	237	246	242	872	27,3
62	437	438	438	1733	27,9
92	611	603	607	2644	28,7
122	746	742	744	3546	29,0
162	902	897	900	4881	30,1
202	1013	1010	1012	6198	30,7
242	1099	1113	1106	7721	31,9
302	1196	1193	1195	9072	30,1
362	1259	1251	1255	12441	34,4
422	1325	1327	1326	23979	56,9
482	1328	1330	1329	26990	56,0
∞	1331 1333	1328 1331	1332		

Tab. XXIV.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 8 Ccm. Alkohol.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
32	204	201	203	969	30,3
62	359	364	362	1918	31,0
92	488	488	488	2857	31,0
122	598	591	595	3840	31,5
162	713	711	712	5272	32,5
202	806	803	805	6882	34,1
242	851	855	853	8013	33,1
302	937	930	934	11079	36,7
362	977	969	973	13979	38,7
422	1005	1027	1016	—	—
482	1039	1044	1042	—	—
∞	1007 1016	1017 1013	1013		

Bei den Versuchen mit Aethylalkohol zeigt sich eine neue Erscheinung: die allgemeine Formel beginnt ungültig zu werden. Dabei tritt eine bemerkenswerthe Anomalie auf: der Gang der Reaction kehrt sich um, und in Tab. XXIV ist sogar der nach 24 Stunden erreichte Grenzwerth b kleiner als der Werth, welchen x nach 8 Stunden aufweist, das heisst, nachdem die Zersetzung einen bestimmten Werth erreicht hat, beginnt eine Rückbildung von Ester. Wie weit dieselbe geht, habe ich nicht verfolgt.

zu finden: es finden zwischen der frei gewordenen Essigsäure und dem Aethylalkohol Einwirkungen statt, welche zu einem neuen Gleichgewichtszustande zwischen diesen, Wasser und neu gebildetem Aethylacetat führen. Die entsprechende Reaction verläuft langsamer, als die Zerlegung des Methylacetats, sie setzt sich noch fort, nachdem die erstere schon abgelaufen ist, und die Superposition der beiden Vorgänge bringt die Umkehr im Verlaufe der x-Werthe hervor. In der That konnte namentlich in den alkoholreicheren Proben schon nach einigen Stunden der charakteristische Geruch des Essigäthers neben dem des Methylacetats wahrgenommen werden. Dass unter solchen Umständen die allgemeine Formel keine Geltung mehr beanspruchen kann, ist einleuchtend. Man kann die neue Reaction in die Geschwindigkeitsgleichung einführen, wenn man einen entsprechenden Ausdruck $\gamma \alpha x$ hinzufügt, wo α die Menge des Alkohols, x wie oben die der Essigsäure und γ einen Factor bedeutet, welcher die Geschwindigkeit der Wechselwirkung zwischen Essigsäure und Alkohol zum Ausdruck bringt. Man erhält somit: $\frac{dx}{dt} = ca(b - x) + \gamma \alpha x$; die Integration ergiebt: $\log \frac{cab}{cab - (ca - \gamma \alpha)x} = (ca\gamma\alpha)t$, oder abgekürzt: $\log \frac{\beta}{\beta - x} = ca\frac{b}{\beta}t$, wo $\beta = b\frac{ca}{ca - \gamma\alpha}$. Es wird also für die Zersetzung bei Gegenwart von Aethylalkohol eine der früheren ähnliche Gleichung gelten, bei der nur der Grenzwerth b durch einen neuen, β, ersetzt werden muss.

Ich habe mich überzeugt, dass in der That die so modificirte Gleichung die Beobachtungen genau wiedergiebt, indem ich durch Versuche einen Werth ermittelte, welcher statt des gefundenen $b = 1013$ den Quotienten $\frac{\log b - \log(b - x)}{t}$ constant machte. Es ergab sich für Tab. XXIV $\beta = 1070$, und mittelst desselben erhielt ich folgende Neuberechnung der Versuche mit 8 Ccm. Alkohol:

Tab. XXIVa. $\beta = 1070$.

t	$\log \beta - \log (\beta - x)$	Const.
32	915	29,5
62	1791	29,4
92	2644	29,0
122	3526	29,1
162	4763	29,6
202	6073	30,2
242	6925	28,7
302	8962	29,8
362	10458	29,0
422	13009	30,9
482	14437	30,1
		29,57

Ich habe diese Rechnungen nicht weiter verfolgt, weil bei den angeführten Versuchen die zweite Reaction bei Weitem nicht ihr Ende erreicht hatte, und der beobachtete Schlusswerth somit keinem Gleichgewichtszustande entspricht, so dass sich die neue Constante γ nicht beobachten liess. Vorläufig mag die Erkenntniss genügen, dass durch eine Correction in dem angedeuteten Sinne thatsächlich eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erzielt werden kann. Trotzdem wird die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel zu vermeiden sein, da dieselbe eine Reihe von Complicationen mit sich bringt, die relativ um so bedeutender werden, je schwächer die Säure ist und je länger daher der Versuch dauert.

Endlich mögen noch einige Versuche erwähnt werden, welche unter sonst gleichen Verhältnissen mit wechselnden Säuremengen ausgeführt wurden. In Wechselwirkung traten 10, 5, 2 und 1 Ccm. normaler Salzsäure mit 1 Ccm. Methylacetat, das Ganze, wie immer, auf 15 Ccm. verdünnt.

Tab. XXV.

10 Ccm. HCl(1), 1 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	199	198	196	665	23,8
58	367	375	371	1361	23,5
88	533	537	535	2132	24,2

138	812	811	812	3862	24,4
198	918	920	919	4776	24,1
238	1016	1014	1015	5817	24,5
298	1120	1117	1119	7282	24,5
358	1188	—	1188	8665	24,2
418	1238	1240	1239	10000	24,0
478	1280	1286	1283	11675	24,4
∞	1377 1376	1377 1376	1377		24,12

Tab. XXVI.

15 Ccm. HCl (1), 1 Ccm. Methylacetat.

60	201	202	202	680	11,33
120	378	378	378	1379	11,49
180	519	526	523	2048	11,37
240	650	653	652	2741	11,43
300	756	761	759	3420	11,40
360	851	854	853	4112	11,43
480	1005	1007	1006	5575	11,62
600	1114	1119	1118	7055	11,76
660	1157	1158	1158	7747	11,73
840	1247	1253	1250	9914	11,80
900	1260	1268	1264	10362	11,51
∞	1390 1397	1390 1390	1392		11,53

Tab. XXVII.

2 Ccm. HCl (1), 1 Ccm. Methylacetat.

120	—	164	164	545	4,50
240	303	304	304	1073	4,47
360	432	429	431	1612	4,48
480	548	550	549	2182	4,55
600	647	643	645	2708	4,51
660	696	690	693	3002	4,55
900	847	847	847	4078	4,53
1440	1083	1090	1087	6615	4,60
1800	1188	1196	1192	8477	4,71
1920	1237	1248	1243	9747	(5,07)
2880	1337	1336	1337	14202	(4,93)
∞	1384 1391	1392 1393	1390		4,54

Tab. XXVIII.

1 Ccm. HCl(1), 1 Ccm. Methylacetat.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
300	197	203	200	669	2,23
600	367	372	370	1337	2,21
900	513	513	513	1986	2,21
1440	726	729	728	3161	2,20
1620	793	789	791	3625	2,24
1920	876	871	874	4260	2,22
2100	927	925	926	4711	2,24
2880	1086	1088	1087	6536	2,27
3540	1176	1180	1178	8041	2,27
4320	1252	1239	1246	9666	2,24
4920	1298	1299	1299	11487	(2,33)
∞	1395 1400	1398 1400	1398		2,233

Nach der Gleichung $\log \frac{b}{b-x} = c.at$ müsste die Constante der Säuremenge a proportional sein. Stellen wir die Werthe der Constanten $c.a$ zusammen, so erhalten wir:

Salzsäure.	Const.	Verhältniss.
10	24,12	2,412
5	11,53	2,306
2	4,54	2,270
1	2,233	2,233

Die Geschwindigkeit nimmt also mit steigender Verdünnung etwas schneller ab, als die Säuremenge, was wohl aus der Schwächung der Säure durch die zunehmende Wassermenge erklärt werden kann. Indessen ist dieser Einfluss nicht gross; eine Verdünnung auf das Zehnfache bringt eine Geschwindigkeitsabnahme um etwa 7,5 Proc. hervor, wobei die Aenderung proportional dem Gehalt erfolgt, wie nachstehende kleine Tabelle ausweist:

Beobachtet.	Berechnet.
2,412	2,412
2,306	2,316
2,270	2,252
2,333	2,333

Dies Verhalten ist insofern von Bedeutung, als es gestattet, Beobachtungen mit nicht völlig äquivalenten Säurelösungen auf einander zu reduciren.

II.

Nachdem ich mich über den allgemeinen Charakter der Vorgänge bei der katalytischen Zersetzung des Methylacetats durch freie Säuren unterrichtet hatte, ging ich daran, den Einfluss zu studiren, welchen die Natur der Säuren auf die Geschwindigkeit der Reaction ausübt. Durch Ueberlegungen ganz ähnlicher Art, wie die in meiner ersten Abhandlung [1]) dargelegten, geleitet, erwartete ich Geschwindigkeitsgrössen, die den Quadraten der relativen Affinitäten proportional sind; die alsbald mitzutheilenden Versuchsresultate werden zeigen, wie weit die Erwartung durch die Erfahrung gerechtfertigt worden ist.

Die Versuche sind sämmtlich mit nahezu normalen Lösungen der Säuren ausgeführt worden, von denen je 10 Ccm. mit 1 Ccm. nicht ganz alkoholfreien Methylacetats versetzt und mit Wasser auf 15 Ccm. verdünnt wurden. Die Flüssigkeit wurde in kleine Fläschchen übergeführt und nach dem Verschluss mit paraffinirten Korkstopfen in den Thermostaten gebracht, welcher eine Temperatur von 26° hatte. Von Zeit zu Zeit entnahm ich 1 Ccm. der Lösung und bestimmte deren Säuregehalt durch Titriren mit etwa $^1/_{20}$ normalem Barytwasser und Phenolphtaleïn. Die Mittelwerthe der Constanten sind in den nachfolgenden Tabellen für die geringen Abweichungen der Säurelösungen von der normalen Concentration corrigirt worden.

1. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff.

Tab. XXIX. Chlorwasserstoff.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	199	193	196	665	23,8
58	367	375	371	1361	23,5

¹) Dies. Journ. [2] 27, 35 (1883).

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
88	533	537	535	2132	24,2
118	652	656	654	2798	23,7
138	812	811	812	3862	24,4
198	918	920	919	4776	24,1
238	1016	1014	1015	5817	24,5
298	1120	1117	1119	7282	24,5
358	1188	—	1188	8665	24,2
418	1238	1240	1239	10000	24,0
478	1280	1286	1283	11675	24,4
∞	1377 1376	1377 1376	1377		24,12

Tab. XXX. Bromwasserstoff.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
28	192	197	195	665	23,8
58	368	370	369	1361	23,5
88	525	526	526	2097	23,8
118	655	658	657	2832	24,0
138	797	798	798	3778	23,9
198	910	915	913	4750	24,0
238	1015	1009	1012	5800	24,4
298	1106	1118	1112	7212	24,2
358	1184	1186	1185	8633	24,1
418	1227	1238	1233	9914	23,7
478	1277	1267	1272	11308	23,7
∞	1377 1376	1369 1370	1373		23,94 corr. 23,70

Tab. XXXI. Jodwasserstoff.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
33	216	229	223	733	23,4
63	387	390	389	1457	23,1
93	531	534	533	2147	23,1
123	657	658	658	2857	23,2
160	783	789	786	3716	23,2
200	897	906	902	4685	23,4
240	972	973	973	5406	23,5
300	1100	1103	1102	7122	23,7
360	1170	1176	1173	8477	23,5
420	1232	1232	1232	10088	(24,0)
480	1262	1268	1265	11249	23,4
∞	1360 1364	1372 1370	1367		23,41 corr. 23,33

Der Jodwasserstoff wurde gegen Oxydation durch eine Spur Schwefelwasserstoff in der Atmosphäre der Flasche geschützt. Wie man sieht, sind die Geschwindigkeiten bei den drei Halogenwasserstoffsäuren sehr wenig verschieden; sie nehmen mit zunehmendem Atomgewicht in geringem Grade ab. Reducirt man sie auf HCl = 100, so folgt HBr = 98,3 und HJ = 96,3, und die Quadratwurzeln verhalten sich wie 100 : 99,1 : 98,1. Thomsen hat auf thermochemischem Wege die Affinitätsverhältnisse 100 : 89 : 79 gefunden [1]); ich bin jedoch schon früher durch (nicht publicirte) volumchemische Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass Bromwasserstoffsäure der Chlorwasserstoffsäure in Bezug auf Affinität nur ganz wenig nachsteht und nicht so viel, wie Thomsen angiebt. Auch die Versuche mit Acetamid gaben eine der Salzsäure ganz nahe stehende Affinität für Bromwasserstoff. Die Grenzen nehmen mit zunehmendem Atomgewicht um ein Geringes ab, weil die Wassermenge in 15 Ccm. um so geringer wird, je mehr Raum die Säure beansprucht, und der geringeren Wassermenge entsprechend etwas mehr Ester der Zersetzung entgeht. Bei Verwendung gleicher Wassermengen auf äquivalente Säuremengen würden diese Unterschiede wahrscheinlich ganz wegfallen.

2. Salpetersäure und Chlorsäure.

Tab. XXXII. Salpetersäure.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	181	182	182	620	22,2
58	350	345	348	1275	22,0
88	498	496	497	1952	22,2
118	616	619	618	2596	22,0
158	766	757	762	3516	22,2
198	878	886	882	4461	22,5
238	949	965	957	5186	21,8
298	1075	1073	1074	6615	22,2
358	1151	1163	1157	8041	22,5

[1]) Pogg. Ann. 138, 203 (1869).

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
418	1208	1212	1210	9245	22,1
478	1271	1263	1267	11185	(23,3)
∞	1373	1372	1373		22,17
	1372	1374			corr. 22,06

Tab. XXXIII. Chlorsäure.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
28	187	191	189	590	(21,1)
58	354	357	356	1302	22,4
88	504	505	505	1986	22,6
118	632	636	634	2684	22,7
158	775	775	775	3605	22,8
198	888	883	886	4486	22,7
238	985	985	985	5467	23,0
298	1089	1086	1088	6799	22,8
358	1171	1171	1171	8297	23,2
418	1223	1221	1222	9547	22,8
478	1263	1267	1265	11024	23,1
∞	1374	1371	1375		22,81
	1377	1378			corr. 22,78

Für Salzsäure = 100 werden die Geschwindigkeiten HNO_3 = 91,5 und $HClO_3$ = 94,4, und die Quadratwurzeln 95,7 und 97,2. Beide Säuren erscheinen etwas schwächer als Salzsäure und von einander sehr wenig verschieden. Es ist merkwürdig, wie wenig Unterschied es macht, ob in beiden analog zusammengesetzten Säuren an die Stelle des stark elektronegativen Chlors der elektronegative Stickstoff tritt. Noch auffallender aber ist es, dass die Chlorsäure, welche neben den Elementen der Chlorwasserstoffsäure noch drei Atome Sauerstoff enthält, nicht dieser Anhäufung von elektronegativen Bestandtheilen entsprechend, viel stärker sauer ist, als die Salzsäure, sondern sogar ein wenig schwächer. Ich muss hinzufügen, dass dieselben Beziehungen sich für die Wirkung dieser Säuren auf Calciumoxalat zeigen, so dass wir es keineswegs mit Anomalien zu thun haben, welche der eben untersuchten Reaction angehören.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
60	225	237	231	794	13,23
120	419	426	423	1586	13,22
180	573	583	578	2358	13,10
240	729	715	722	3215	13,40
300	825	832	829	3915	13,05
360	918	923	919	4776	13,27
480	1063	1072	1068	6459	13,45
600	1163	1168	1166	8097	13,33
720	1225	1225	1225	9508	13,21
840	1291	1294	1293	12007	(14,29)
∞	1383	1381	1380		13,23
	1379	1378			corr. 13,19

Tab. XXXV. Methylschwefelsäure, $HO.SO_2.OCH_3$.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
28	197	196	197	675	24,1
58	378	372	375	1385	23,9
88	538	532	535	2147	24,4
118	655	657	656	2823	23,9
158	799	798	799	3788	24,0
198	915	910	913	4750	24,0
228	960	987	974	5376	23,6
298	1112	1122	1117	7328	24,6
358	1185	1182	1184	8633	24,1
418	1241	1243	1242	10289	24,6
478	1280	1280	1280	11805	24,6
∞	1368	1370	1371		24,25
	1373	1367			corr. 24,30

Tab. XXXVI. Aethylschwefelsäure, $HO.SO_2.OC_2H_5$.

t	I.	II.	Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
33	226	223	225	783	23,7
63	398	392	395	1487	23,6
93	538	539	539	2182	23,5
123	671	668	670	2941	23,9
200	906	912	909	4763	23,8
230	977	983	980	5498	23,9
300	1105	1108	1107	7258	24,2
364	1179	1182	1181	8729	24,3
420	1232	1231	1232	10177	24,3
480	1273	1272	1273	11805	(24,6)
∞	1362	1367	1364		23,91
	1360	1368			corr. 23,80

Tab. XXXVII. Propylschwefelsäure, $HO.SO_2.OC_3H_7$.

t	*x* I.	*x* II.	*x* Mittel.	log *b* — log (*b* — *x*)	Const.
29	196	201	198	675	23,3
59	372	371	372	1385	23,5
89	518	522	520	2090	23,5
119	649	649	649	2815	23,7
139	786	791	789	3757	23,6
199	901	906	904	4724	23,7
229	980	978	979	5498	24,0
299	1094	1092	1093	7055	23,6
359	1170	1167	1169	8477	23,5
419	1236	1218	1227	10044	23,9
479	1256	1259	1258	11192	(23,3)
∞	1362	1362	1362		23,63
	1363	1360			corr. 23,63

Tab. XXXVIII. Isobutylschwefelsäure, $HO.SO_2.OC_4H_9$.

t	I.	II.	Mittel.	log *b* — log (*b* — *x*)	Const.
29	198	201	199	685	23,6
59	367	366	367	1361	23,1
88	501	518	510	2034	22,9
119	644	649	647	2798	22,5
159	789	784	787	3737	23,5
199	900	895	898	4660	23,4
229	976	967	972	5421	23,7
299	1095	1096	1096	7077	23,7
359	1170	1167	1169	8447	23,5
419	1224	1219	1222	9830	23,5
479	1265	1283	1274	11805	(24,6)
∞	1362	1364	1364		23,44
	1364	1365			corr. 23,41

Tab. XXXIX. Amylschwefelsäure.

t	I.	II.	Mittel.	log *b* — log (*b* — *x*)	Const.
29	193	195	194	670	23,1
59	355	363	359	1337	22,7
89	506	514	510	2045	23,0
119	633	642	638	2774	23,3
159	766	770	768	3645	22,9
199	878	888	883	4584	23,0
229	952	958	955	5317	23,2
299	1077	1083	1080	6968	23,3
359	1152	1152	1152	8792	23,1
419	1202	1211	1207	9706	23,2
479	1255	1250	1253	11367	(23,7)
∞	1350	1361	1352		23,08
	1345	1352			corr. 23,08

Tab. XL. Aethylsulfonsäure, $HO.SO_2.C_2H_5$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
33	211	222	217	752	22,8
63	393	392	393	1481	23,5
93	539	536	538	2181	23,5
123	661	661	661	2890	23,5
160	796	801	799	3840	24,0
200	910	905	908	4776	23,9
230	978	978	978	5498	23,8
300	1101	1106	1104	7212	24,0
360	1179	1172	1176	8665	24,0
420	1237	1235	1236	10362	(24,7)
480	1262	1267	1265	11487	23,9
∞	1359	1363	1361		23,61
	1363	1357			corr. 23,61

Tab. XLI. Isäthionsäure, $HO.SO_2.C_2H_4OH$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
29	193	193	193	665	(23,0)
59	377	364	371	1391	23,6
89	522	517	520	2104	23,6
119	657	647	652	2848	23,9
159	795	774	785	3768	23,7
199	899	894	897	4711	23,7
229	974	961	968	5436	23,7
299	1090	1077	1084	6990	23,4
359	1160	1155	1158	8386	23,4
419	1213	1205	1209	9664	23,1
479	1252	1244	1248	11024	(23,0)
∞	1355	1357	1355		23,57
	1356	1353			corr. 23,57

Tab. XLII. Benzolsulfonsäure, $HO.SO_2.C_6H_5$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
33	225	225	225	786	23,8
63	384	386	385	1451	23,0
93	536	538	537	2197	23,6
123	654	655	655	2874	23,4
160	793	787	790	3809	23,7
200	900	898	899	4737	23,7
230	976	976	976	5544	24,1
300	1099	1098	1099	7258	24,2
360	1172	1169	1171	8697	24,2
420	1238	1234	1236	10605	(25,3)
480	1270	1261	1266	11938	25,0
∞	1350	1355	1354		23,90
	1353	1357			corr. 23,94

Ich stelle die gefundenen Geschwindigkeiten und ihre Quadratwurzeln, bezogen auf HCl = 100, zunächst zusammen:

Schwefelsäure	54,66	73,93
	(109,32)	(104,56)
Methylschwefelsäure	100,74	100,37
Aethylschwefelsäure	98,67	99,33
Propylschwefelsäure	97,96	98,98
Isobutylschwefelsäure	97,06	98,53
Amylschwefelsäure	95,69	97,82
Aethylsulfonsäure	97,88	98,94
Isäthionsäure	97,75	98,87
Benzolsulfonsäure	99,09	99,54

Es fällt zunächst auf, dass die Schwefelsäure schwächer erscheint, als ihre Derivate, in denen Hydroxyl oder Wasserstoff durch nahezu indifferente, aber eher basische als saure Radicale vertreten ist. Doch ist nicht zu vergessen, dass die Geschwindigkeiten auf acidimetrisch äquivalente Mengen bezogen sind, dass also $^1/_2\,H_2SO_4$ mit $HO.SO_2.OCH_3$ u. s. w. verglichen ist. Zieht man moleculare Mengen in Betracht, so sind die Zahlen für Schwefelsäure zu verdoppeln, resp. mit $\sqrt{2}$ zu multipliciren und erlangen dadurch Werthe, welche alle anderen übersteigen; ich habe sie in Klammern beigesetzt.

Wie man sieht, übt die Substitution des Wasserstoffs in einem Hydroxyl der Schwefelsäure durch Alkoholradicale nur einen sehr geringen Einfluss auf die Stärke der Säure aus, doch lässt sich eine Abnahme derselben mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nicht verkennen; die Geschwindigkeit nimmt zwischen der Methyl- und Amylschwefelsäure von 100,74 bis auf 95,69 stetig ab. Wird Hydroxyl substituirt, so übt das eintretende Radical gleichfalls seinen Einfluss aus; das elektro-positivere Aethyl schwächt die Säure mehr, als das negativere Phenyl, wie aus den Zahlen 97,88 und 99,09 hervorgeht. Dass die Isäthionsäure schwächer erscheint, als die Aethylsulfonsäure, trotzdem sie Oxäthyl statt Aethyl enthält, glaube ich einem Versuchsfehler zuschreiben zu müssen; der Unterschied beträgt nur wenig mehr, als ein

Tausendstel. Doch ist bemerkenswerth, dass sie jedenfalls der isomeren Aethylschwefelsäure nachsteht; das Sauerstoffatom des Oxäthyls hat somit einen geringeren Einfluss auf die Vertretbarkeit des zweiten Hydroxylwasserstoffs, als das mit dem Sulfoxyl unmittelbar verbundene der Aethylschwefelsäure. Die Bedeutung des letzteren macht sich auch beim Vergleich von Aethylschwefelsäure mit Aethylsulfonsäure geltend, indem die zweite merklich schwächer ist als die erste.

4. Einbasische Carbonsäuren.

Ein grosser Theil der hier zu besprechenden Säuren konnte nicht bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes beobachtet werden, da die Reactionsgeschwindigkeit eine zu geringe war. Ich habe für dieselben angenommen, dass die schliesslich zersetzte Estermenge unabhängig von der Natur der Säure ist und rund 1370 in meinen Einheiten beträgt. Die wirklich beobachteten Grenzwerthe sind bei den schwächeren Säuren meist etwas niedriger; dies rührt aber von einer Fehlerquelle her, die, bei starken Säuren unmerklich, bei schwachen zunehmend mehr Einfluss hat. Der Verschluss durch paraffinirte Korkstopfen hält für einige Tage vollkommen dicht; für Zeiten, die sich nach Wochen und Monaten beziffern, gestattet er dagegen eine geringe Diffusion des Methylacetats. Eingeschliffene Stopfen haben sich, wenn der Schliff nicht ganz vorzüglich ist, noch weniger bewährt; ganz exacte Versuche werden sich nur in zugeschmolzenen Gläsern ausführen lassen. Ich habe um so eher auf diese beträchtliche Complication des Verfahrens verzichten zu können geglaubt, als die sehr starken Schwankungen des Gasdrucks, denen das inmitten der Stadt belegene Laboratorium während der Zeit meiner Versuche in besonders hohem Maasse ausgesetzt war, das Constanterhalten der Temperatur für längere Zeit nahezu unmöglich machten und mich wiederholt nöthigten, angefangene Versuchsreihen zu verwerfen.

Ferner macht sich bei den schwächeren Säuren der Einfluss eines Umstandes geltend, dem beim Ansatz der Geschwindigkeitsgleichung nicht Rechnung getragen ist. Es ist dort die Menge der Säure a constant gesetzt; durch die

Reaction wird jedoch eine beständig zunehmende Menge Essigsäure frei, welche ihrerseits auch zersetzend wirkt. Die Geschwindigkeitsgleichung wäre unter Berücksichtigung dieses Umstandes umzuformen in $\frac{dx}{dt} = (c \cdot a + \gamma x)(b - x)$, wo zur constanten Säuremenge a die der Zersetzung proportionale Essigsäuremenge x mit dem Geschwindigkeitsfactor γ hinzuzufügen ist. Die Integration ergiebt:

$$\log\left(\frac{b}{b-x} \cdot \frac{ca + \gamma x}{ca}\right) = (ca + \gamma b)t.$$

Verschwindet hierbei γ, so resultirt wieder die bisher benutzte einfache Gleichung. Setzt man $\frac{\gamma}{ca} = \beta$, so lässt sich die Gleichung übersichtlich schreiben:

$$\log \frac{b}{b-x}(1 + \beta x) = ca(1 + \beta b)t.$$

Tab. XLIII. Essigsäure, $HO \cdot CO\,CH_3$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log \frac{b(a+x)}{a(b-x)}$	Const.
7200	195	195	195	621	0,0863
14400	377	377	377	1227	0,0853
21600	545	539	542	1811	0,0839
28800	683	691	687	2380	0,0827
34560	780	786	783	2808	0,0812
43200	913	909	911	3460	0,0802
					0,0833

Für Essigsäure vereinfacht sich die eben gegebene Gleichung, da $c = \gamma$, zu $\log \frac{b}{b-x} \cdot \frac{a+x}{a} = c(a+b)t$. Man sieht an den stetig abnehmenden Werthen der letzten Columne, welche nach der Theorie constant sein müssten, den Einfluss der allmählichen Verdunstung, welche das Methylacetat während der 30tägigen Versuchsdauer erfahren hat. Ich habe dennoch das Mittel genommen, weil alle Versuche, auf deren Berechnung die Geschwindigkeitsconstante der Essigsäure von Einfluss ist, mit demselben Fehler behaftet sind.

Um den für Essigsäure gefundenen Geschwindigkeitscoëfficienten für die Berechnung der den anderen Säuren

gehörigen zu verwerthen, müsste man diese bereits kennen, da in die Gleichung das Verhältniss der beiden $\frac{\gamma}{c}$ eingeht. Es lässt sich indessen leicht aus einigen Beobachtungen ein angenäherter Werth für c berechnen, mit dem man die eigentliche Rechnung ausführt. Indem man den hierbei ermittelten genaueren Werth von c in $\frac{\gamma}{c}$ einführt und die ganze Rechnung wiederholt, gelangt man zu einem besseren Werth und kann durch Fortsetzung dieses Verfahrens die Annäherung beliebig weit treiben. Ich habe mich der mehr erwähnten Fehlerquellen wegen mit der ersten Annäherung begnügt.

Tab. XLIV. Ameisensäure, HO.COH.

t	x			l	$ca+\gamma b$
	I.	II.	Mittel.		
1440	134	132	133	558	0,388
2880	263	259	261	1135	0,394
5760	487	479	483	2297	0,399
8640	672	658	665	3424	0,396
11520	812	808	810	4539	0,394
14400	917	916	917	5553	0,386
17280	1022	1026	1024	6785	0,393
21600	1139	1132	1136	8566	0,396
25920	1173	1156	1165	9184	(0,354)
30240	1223	1244	1234	11010	(0,364)
36000	1297	1282	1290	13375	(0,372)
					0,397

$\beta = 0{,}000202$, const. $= 0{,}316$.

Die Rechnung ist so geführt worden, dass zunächst $b =$ 1370 angenommen, und der Ausdruck $\log \frac{b}{b-x}$ berechnet wurde. Aus diesen Werthen wurde annähernd $c.a = 0{,}31$ gefunden, woraus, da $a = 1338$ und γa aus Tab. XLIII $=$ 0,0833 ist, $\beta = \frac{\gamma}{c\,a} = 0{,}000202$ folgt. Da weiter

$$\log \frac{b}{b-x}(1+\beta x) = \log \frac{b}{b-x} + \log (1+\beta x)$$

ist, so wurde $\log (1+\beta x)$ berechnet; die Summe beider ist

in der Tabelle unter l verzeichnet. Der Quotient der letzteren, dividirt durch die in Minuten angegebene Zeit t oder die Grösse $ca + \gamma b$ ist in der letzten Columne gegeben; durch Subtraction des Werthes $\gamma b = 0{,}0810$ von dem Mittelwerth derselben folgt schliesslich die mit den früheren Constanten vergleichbare Grösse const. $= ca$.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die oben entwickelte Theorie die Thatsachen gut wiedergiebt. Die drei letzten Beobachtungen, welche nach 18, 21 und 25 Tagen angestellt worden sind, ergeben zu kleine Werthe, wie nach dem früher Gesagten zu erwarten war. Bei Nichtberücksichtigung des Einflusses der Essigsäure erhält man die Constanten, wie natürlich, steigend; ihr Mittelwerth ist 0,337, also etwa um 7 Proc. zu hoch. Man sieht hieraus, dass die Einführung der Correction in die weiter oben mitgetheilten Versuche mit den starken Säuren, deren Geschwindigkeit die der Ameisensäure um das 80fache übertrifft, unnöthig ist, da sie die Werthe noch nicht um $^1/_{1000}$ ändern würde.

Die folgenden Tabellen sind, so weit das erforderlich war, nach der oben angegebenen Art berechnet worden und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung. Ich bemerke nochmals, dass der Endzustand in den wenigsten Fällen erreicht wurde, und daher für denselben der Mittelwerth der früheren Bestimmungen, 1370, angenommen wurde. Dadurch sind die letzten Zahlen immer etwas zu klein ausgefallen und daher nicht in den Mittelwerth aufgenommen worden.

Tab. XLV. Propionsäure, $HO.COC_2H_5$.

t	x			l	$ca + \gamma b$
	I.	II.	Mittel.		
7200	165	157	161	1071	0,1627
14400	316	310	313	2266	0,1573
21600	464	456	460	3368	0,1559
28800	590	580	585	4355	0,1513
34560	684	682	683	5195	0,1503
43200	807	817	812	6410	0,1485
					0,1543

$\beta = 0{,}00092$, const. $= 0{,}0733$.

Tab. XLVI. Buttersäure, $HO.COC_3H_7$.

t	x			l	$ca+\gamma b$
	I.	II.	Mittel.		
7200	160	157	159	1153	0,1600
14400	314	311	313	2266	0,1573
21600	458	469	464	3400	0,1575
28800	589	580	585	4214	0,1462
34560	676	685	681	5172	0,1498
43200	796	822	809	6372	0,1476
					0,1531

$\beta = 0{,}000962$, const. $= 0{,}0721$.

Tab. XLVII. Isobuttersäure, $HO.COC_3H_7$.

t	I.	II.	Mittel.	l	$ca+\gamma b$
7200	138	152	140	1017	0,1413
14400	282	318	300	2173	0,1508
21600	421	461	441	3223	0,1493
28860	553	591	572	4254	0,1477
34560	636	680	658	4943	0,1430
43200	760	805	783	6112	0,1415
					0,1456

$\beta = 0{,}000962$, const. $= 0{,}0646$.

Tab. XLVIII. Monochloressigsäure, $HO.COCH_2Cl$.

t	I.	II.	Mittel.	l	$ca+\gamma b$
180	54	54	54	173	(0,961)
1571	422	422	422	1599	1,017
3206	737	741	739	3363	1,049
3300	745	751	748	3429	1,038
3424	772	773	773	3605	1,053
4313	882	873	878	4449	1,031
4740	928	928	928	4908	1,035
5775	1032	1027	1030	6055	1,049
6187	1045	1051	1048	6289	1,017
13283	1275	1297	1286	12147	(0,915)
					1,036

Tab. XLIX. Dichloressigsäure, $HO.COCHCl_2$.

t	I.	II.	Mittel.	l	$ca+\gamma b$
240	351	354	353	1296	5,40
360	497	492	495	1945	5,40
480	626	624	625	2644	5,51
600	727	723	725	3270	5,45
840	909	905	907	4711	5,61
1370	1126	1126	1126	7496	5,47
1440	1171	1177	1174	8446	5,86

t	x I.	x II.	x Mittel.	l	$ca+\gamma b$
1620	1208	1202	1205	9208	5,68
1800	1238	1237	1238	10177	5,65
2010	1274	1280	1277	11675	(5,81)
∞	1366 1365	1373 1377	1370		5,56

Tab. L. Trichloressigsäure, $HO.COCCl_3$.

t	I.	II.	Mittel.	l	$ca+\gamma b$
60	268	278	273	969	16,41
120	495	489	492	1945	16,35
180	676	672	674	2958	16,51
240	812	813	813	3936	16,46
300	924	924	924	4908	16,41
360	1010	1008	1009	5850	16,29
440	1110	1109	1110	7305	16,65
480	1146	1145	1146	7986	16,68
600	1224	1219	1222	9872	16,46
720	1275	1267	1271	11739	16,32
840	1325	1307	1316	14685	(17,50)
∞	1367 1367	1358 1361 1362	1363		16,45

Tab. LI. Milchsäure, $HO.COC_2H_4OH$.

t	I.	II.	Mittel.	l	$ca+\gamma b$
1440	96	99	98	439	0,305
2880	183	191	187	859	0,299
5760	361	373	367	1768	0,307
8640	526	532	529	2701	0,313
11520	643	655	649	3503	0,304
14400	743	757	750	4230	0,294
17280	843	858	851	5090	0,295
21600	957	975	966	6288	0,291
28800	1087	1087	1087	8023	0,271
34560	1143	1179	1161	9411	(0,272)
43200	1219	1228	1224	11034	(0,256)
					0,2982

$\beta = 0{,}000282$, const. $= 0{,}2172$.

Tab. LII. Oxyisobuttersäure, $HO.COC_3H_6OH$.

t	I.	II.	Mittel.	l	$ca+\gamma b$
1440	102	110	106	442	0,307
2880	201	203	202	873	0,303
5760	382	378	380	1743	0,303
8640	539	542	541	2650	0,307

11520	681	671	686	3537	0,307
12960	736	728	732	3869	0,299
14400	771	798	785	4370	0,303
17280	868	895	882	5228	0,303
23040	1013	1033	1023	6814	0,296
					0,3031

$\beta = 0{,}000211$, const. $= 0{,}2221$.

Tab. LIII. Trichlormilchsäure, $HO.COC_2HCl_3(OH)$.

1420	562	560	561	2385	1,680
1782	667	675	671	3035	1,702
1920	704	718	711	3298	1,716
2048	762	767	765	3684	1,799
2843	915	917	916	4941	1,738
3050	947	960	954	5328	1,755
4628	1162	1166	1164	8430	1,830
6091	1270	1266	1268	11517	(1,890)
7200	1313	1306	1310	13781	(1,915)
					1,746

$\beta = 0{,}0000388$, const. $= 1{,}665$.

Tab. LIV. Brenztraubensäure, $HOCO.C_2OH_3$.

1454	563	560	562	2321	1,596
1553	607	613	610	2596	1,670
1680	657	653	658	2882	1,715
2477	824	833	829	4101	1,657
2685	855	887	871	4461	1,661
2880	910	908	909	4815	1,672
4320	1084	1097	1091	7077	1,638
5760	1170	1187	1179	9066	1,574
7250	1248	1258	1251	11079	1,529
8640	1281	1309	1295	13372	1,547
∞	1359 1347 1366	1353 1360	1357		1,616

Ich stelle zunächst alle Geschwindigkeitsconstanten (I), sowie ihre Quadratwurzeln (II), beide bezogen auf HCl = 100, zusammen:

	I.	II.	III.
Ameisensäure	1,310	11,40	3,9
Essigsäure	0,345	5,87	1,23
Propionsäure	0,304	5,51	1,04
Buttersäure	0,299	5,47	0,98
Isobuttersäure	0,268	5,18	0,92
Monochloressigsäure	4,30	20,8	7,0
Dichloressigsäure	23,04	48,0	33,0
Trichloressigsäure	68,20	82,6	80,0
Milchsäure	0,901	9,49	3,3
Oxyisobuttersäure	0,921	9,60	—
Trichlormilchsäure	6,90	26,3	—
Brenztraubensäure	6,70	25,9	—

Die Tabelle soll zunächst benutzt werden, um die Berechtigung der Eingangs aufgestellten Behauptung zu prüfen, dass die katalytischen Wirkungen der Säuren von ihren Affinitätsconstanten abhängen. Ich habe deshalb unter III die früher mittelst der volumchemischen Methode bestimmten Werthe[1]) derselben daneben gestellt. Auf den ersten Blick scheinen beide Reihen sehr verschieden; vergleicht man sie aber genauer, so ergiebt sich ein bis in das letzte Detail gehender Parallelismus zwischen ihnen. Ich bemerke gleich, dass derselbe vollkommen bestehen bleibt, wenn man die vorher besprochenen starken anorganischen Säuren, so wie die weiter unten zu erörternden zweibasischen Säuren hinzuzieht. Es ist daraus zu schliessen, dass in der That die Affinität von wesentlichstem Einflusse auch auf die hier untersuchte Erscheinung ist. Sucht man sich Rechenschaft davon zu geben, warum die Quadratwurzeln aus den Reactionsgeschwindigkeiten durchgängig grösser sind, als die aus den Theilungsversuchen berechneten Affinitätsconstanten, so stellt sich als Ursache die Wirkung des Wassers auf den Ester heraus. Eine solche findet in der That statt, denn in 30 Tagen wird $^1/_5$ bis $^1/_4$ des vorhandenen Esters unter den Versuchsbedingungen durch Wasser allein zersetzt. Die beobachteten Reactionsgeschwindigkeiten müssen daher um

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 362 (1878).

so stärker durch die Wirkung des Wassers sich von den durch die Affinität der Säure allein bedingten entfernen, je grösser die Zeitdauer des Versuchs ist oder je schwächer die Säure selbst ist. Das ist aber der Charakter der Abweichungen der Columnen II und III; für die stärkste der dort verzeichneten Säuren, die Trichloressigsäure, beträgt der Unterschied nur 2,6, für die Ameisensäure dagegen 7,5. Die Folge dieses Umstandes ist, dass die Werthe für die verschiedenen Säuren näher zusammenrücken, ihre Reihenfolge aber beibehalten, und so lange weiteren Schlüssen über die Affinitätsgrössen nur die Reihenfolge zu Grunde gelegt wird, sind die Zahlen der Col. II der vorstehenden Tabelle ohne Bedenken zu benutzen.

Zunächst finden sich alle in früheren Abhandlungen gezogenen Schlüsse über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Affinitätsgrösse bestätigt: die Substitution von Wasserstoff durch Chlor, von Wasserstoff durch Hydroxyl erhöht, die von Wasserstoff durch Methyl erniedrigt den Werth. Von dem letzterem Satze, der durch die oben (S. 476ff.) mitgetheilten Messungen an den Aetherschwefelsäuren gleichfalls bestätigt wird, machen Milchsäure und Oxyisobuttersäure eine Ausnahme, indem letztere einen um 1 % grösseren Werth aufweist. Ich glaube indessen den Unterschied einer nicht vollständigen Reinheit der letzteren Säure, von der mir nur geringe Mengen zu Gebote standen, zuschreiben zu müssen. Jedenfalls zeigt die grosse Annäherung beider Zahlen, dass ihre Affinitätsgrössen fast gleich sein müssen, wie auch Propionsäure und Isobuttersäure sich nahe stehen.

Zu einer wichtigen Bemerkung giebt die Trichlormilchsäure Anlass. In ihr sind, wie in der Trichloressigsäure, drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt; während aber die letztere ihrer Muttersubstanz gegenüber eine mächtige Steigerung der Affinität um 77 Einheiten aufweist, liefert die Milchsäure, welche beträchtlich stärker ist als die Essigsäure, ein Substitutionsprodukt, dessen Affinität weit hinter der der Trichloressigsäure zurückbleibt. Vergleicht man die Constitutionsformeln beider Säurepaare:

$$\begin{matrix} CH_3.COOH \\ CCl_3.COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3.CH(OH).COOH \\ CCl_3.CH(OH).COOH, \end{matrix}$$

so kann man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass der Grund, warum die drei Chloratome bei der Milchsäure so sehr viel geringeren Einfluss haben, in der räumlichen Trennung derselben vom Carboxyl durch den verbindenden Complex CH(OH) zu suchen ist. Ich habe schon vor fünf Jahren[1]) darauf hingewiesen, dass es möglich ist, durch vergleichende Affinitätsbestimmungen in Bezug auf räumliche Beziehungen zwischen den Atomen in der Molekel zu Schlüssen zu gelangen, welche zwar insofern hypothetischer Natur bleiben müssen, als die ganze Atomistik nichts als eine sehr zweckmässige und daher wahrscheinliche Hypothese ist, welchen aber auf dem Boden der Hypothese eine reale Bedeutung zukommt, im Gegensatz zu der ausschliesslich formalen Bedeutung der modernen Structur- und Lagerungstheorieen.

Aehnliche Bemerkungen veranlasst der Vergleich der Trichlormilchsäure mit der Brenztraubensäure, deren Affinitäten nahezu gleich gefunden worden sind. Ein Blick auf die Formeln:

$$CCl_3.CH(OH).COOH \text{ und}$$
$$CH_3.CO.COOH$$

zeigt, dass der Ersatz von einem Wasserstoff und einem Hydroxyl durch ein Sauerstoffatom an dem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom in Bezug auf die Aenderung der Affinität nahezu gleichwerthig ist der Substitution von drei At. H durch drei At. Cl an dem mittelbar gebundenen Kohlenstoffatome.

5. Zwei- und dreibasische Carbonsäuren.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten Messungen an Gliedern der Oxalsäurereihe und ihren Derivaten. Ich gebe zunächst wieder das Beobachtungsmaterial.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 368 (1878).

	I.	II.	Mittel.		
240	261	259	260	937	3,91
360	385	381	383	1457	4,05
480	490	493	492	1986	4,14
600	597	589	593	2534	4,22
840	736	746	741	3487	4,15
1370	1003	1008	1006	6021	4,36
1440	1031	1035	1033	6383	4,43
1620	1062	1067	1065	6861	4,24
1800	1102	1100	1101	7471	4,15
2010	1171	1165	1169	8928	4,44
∞	1346	1338	1341		4,21
	1340	1340			

Tab. LVI. Malonsäure, $(HOCO)_2CH_2$.

1440	290	286	288	1131	0,786
2880	515	509	512	2224	0,773
4320	693	691	692	3311	0,766
4440	703	701	702	3377	0,761
4568	735	739	737	3628	0,794
5363	806	813	810	4181	0,778
5570	829	825	827	4329	0,777
7200	946	941	944	5418	0,752
8640	1037	1041	1039	6540	0,757
14400	1192	1192	1192	9231	(0,641)
21600	1284	1268	1276	12103	(0,561)
					0,772

$\beta = 0,000088$; const. $= 0,691$.

Tab. LVII. Bernsteinsäure, $(HO.CO)_2C_2H_4$.

7200	269	268	269	1486	0,2065
14400	499	496	498	2903	0,2018
21600	688	688	688	4283	0,1984
28800	847	846	847	5680	0,1973
34560	978	966	972	7046	0,2040
43200	1078	1068	1073	8402	0,1946
					0,2004

$\beta = 0,000488$; const. $= 0,1194$.

Tab. LVIII. Aepfelsäure, $(HOCO)_2C_2H_3.OH$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	l	Const.
1440	125	131	128	543	0,377
2880	244	244	244	1067	0,371
5760	455	457	456	2158	0,374
8640	624	631	628	3207	0,371
11520	770	778	774	4271	0,371
14400	868	879	874	5147	0,358
17280	971	978	975	6219	0,360
21600	1082	1097	1090	7803	0,362
25920	1146	1174	1160	9104	0,351
30240	1220	1247	1234	11048	0,366
36000	1241	1280	1261	12051	(0,335)
					0,3661

$\beta = 0{,}000211$; const. $= 0{,}2851$.

Tab. LIX. Weinsäure, $(HOCO)_2C_2H_2(OH)_2$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	l	Const.
1440	231	229	230	910	0,632
2880	424	426	425	1815	0,631
4320	597	593	595	2762	0,640
5760	733	737	735	3690	0,640
7200	842	856	849	4598	0,639
8640	938	944	941	5503	0,637
11520	1086	1089	1088	7361	0,639
14400	1168	1176	1172	8956	0,622
17280	1234	1230	1232	10522	(0,609)
21600	1288	1288	1288	12806	(0,593)
28800	1333	1323	1328	15731	(0,547)
					0,6350

$\beta = 0{,}0001125$; const. $= 0{,}5540$.

Tab. LX. Traubensäure, $(HO.CO)_2C_2H_2(OH)_2$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	l	Const.
1440	229	235	232	915	0,635
2880	426	423	425	1815	0,630
4320	596	598	597	2769	0,641
5760	735	735	735	3690	0,640
7200	852	852	852	4621	0,641
8640	945	947	946	5534	0,640
11520	1088	1084	1086	7317	0,635
14400	1167	1175	1171	8926	0,620
17280	1236	1229	1232	10522	(0,609)
21600	1296	1288	1292	12954	(0,600)
28800	1329	1335	1332	16173	(0,562)
					0,6350

$\beta = 0{,}0001125$; const. $= 0{,}5540$.

Tab. LXI. Citronensäure, $(HO\,CO)_3C_3H_4OH$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	l	Const.
1440	157	169	163	665	0,462
2880	314	316	315	1347	0,468
4320	453	455	454	2057	0,476
5760	574	576	575	2857	0,496
8630	776	772	774	4133	0,478
11520	933	929	931	5550	0,482
14400	1027	1045	1036	6806	0,473
17280	1124	1118	1121	8129	0,471
21600	1211	1213	1212	10178	0,472
25920	1245	1265	1255	11566	(0,447)
30240	1300	1300	1300	13762	(0,455)
					0,4753

$\vartheta = 0{,}0001635$; const. $= 0{,}3943$.

Auf HCl = 100 bezogen, ergeben sich die Geschwindigkeitsconstanten und ihre Quadratwurzeln wie folgt:

	I.	II.	III.
Oxalsäure	17,46	43,0	—
Malonsäure	2,87	16,9	—
Bernsteinsäure	0,496	7,04	1,45
Aepfelsäure	1,181	10,86	2,82
Weinsäure	2,296	15,15	5,2
Traubensäure	2,296	15,15	—
Citronensäure	1,635	12,79	—

Unter III sind die „volumchemischen" Affinitätsconstanten, soweit solche bekannt sind, hinzugefügt. Die früher gemachten Bemerkungen gelten auch hier.

Sehr auffallend sind die grossen Unterschiede bei Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure, welche bei Weitem die sonst durch die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 verursachten übertreffen. Auch hier bieten sich ungesucht räumliche Vorstellungen dar; während in der Oxalsäure die Carboxylgruppen verbunden sind, erscheinen sie in der Malonsäure durch ein, in der Bernsteinsäure durch zwei Kohlenstoffatome getrennt, und daher vermindert sich die gegenseitige „chemische Influenz" der beiden elektronegativen Gruppen. Wenn diese

Vorstellung richtig ist, so muss die Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure, $CH_3 . CH(COOH)_2$, der Malonsäure in Bezug auf ihre Affinität sehr viel näher stehen, als der isomeren Bernsteinsäure. Ich hoffe dies experimentum crucis bald auszuführen.

Die isomeren Wein- und Traubensäuren zeigen absolute Uebereinstimmung der Affinität. Auch hat man bisher bekanntlich bei ihnen keine Unterschiede in der Constitution des Moleküls $C_2H_2(OH)_2 . (COOH)_2$ zu erkennen vermocht, und hat als Ursache ihrer Isomerie Verschiedenheiten in der Verbindungsweise mehrerer Moleküle zu einem complicirteren Ganzen vermuthet. Die Gleichheit der Affinitätsgrössen spricht ebenfalls für die letzte Auffassung.

Die Steigerung der Affinität durch Eintritt von Hydroxyl für Wasserstoff bei Bernstein-, Aepfel- und Weinsäure ist schon früher hervorgehoben worden und wird durch die neuen Messungen gleichfalls illustrirt.

Zum Schlusse stelle ich die Geschwindigkeitsconstanten und deren Quadratwurzeln für alle untersuchten Säuren nochmals zusammen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlorwasserstoff	100	100	98	97,9	100
Bromwasserstoff	89,3	99,1	—	99,0	94,9
Jodwasserstoff	96,3	98,1	—	—	—
Salpetersäure	91,5	95,7	100	100,0	110
Chlorsäure	94,4	97,2	—	99,8	103,6
Schwefelsäure	54,66	73,93	66	74,2	70,0
	(109,32)	(104,56)			
Methylschwefelsäure	100,74	100,37	—	—	—
Aethylschwefelsäure	98,67	99,33	—	—	—
Propylschwefelsäure	97,96	98,98	—	—	—
Isobutylschwefelsäure	97,06	98,53	—	—	—
Amylschwefelsäure	95,88	97,82	—	—	—
Aethylsulfonsäure	97,88	98,94	—	—	—
Isäthionsäure	97,75	98,87	—	—	—
Benzolsulfonsäure	99,09	99,54	—	—	—
Ameisensäure	1,310	11,49	3,9	12,90	2,59
Essigsäure	0,345	5,87	1,23	7,35	1,05

	I.	II.	III.	IV.	V.
Propionsäure	0,304	5,51	1,04	—	—
Buttersäure	0,299	5,47	0,98	—	—
Isobuttersäure	0,268	5,18	0,92	—	—
Monochloressigsäure	4,30	20,8	7,0	21,3	5,1
Dichloressigsäure	23,04	48,0	33	48,8	18,3
Trichloressigsäure	68,2	82,6	80	89,9	64,2
Milchsäure	0,901	9,49	3,3	13,3	4,1
Oxyisobuttersäure	0,921	9,60	—	—	—
Trichlormilchsäure	6,90	26,3	—	—	—
Brenztraubensäure	6,70	25,9	—	—	—
Oxalsäure	17,46	43,0	—	—	—
Malonsäure	2,87	16,9	—	—	—
Bernsteinsäure	0,496	7,04	1,45	9,30	2,05
Aepfelsäure	1,181	10,86	2,82	12,05	5,05
Weinsäure	2,296	15,15	5,2	14,16	(?) 4,62
Traubensäure	2,296	15,15	—	—	—
Citronensäure	1,635	12,79	—	14,44	3,06

Die Columnen I, II und III haben die frühere Bedeutung. Ich habe unter IV und V die Resultate einer Untersuchung über die Lösung des Calciumoxalats durch Säuren, welche zum Zweck der Affinitätsbestimmung derselben von Herrn S. Berkmann in meinem Laboratorium angestellt wurde, jedoch nicht zu befriedigendem Abschluss gelangte, angefügt. Die Zahlen beziehen sich auf $^1/_{10}$ normale Lösungen und zeigen eine grosse Annäherung an die mit Methylacetat erhaltenen Werthe, während die daneben unter V verzeichneten Werthe, die mit normalen Lösungen erhalten wurden, sich ganz den volumchemischen Zahlen nähern. Es folgt daraus mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit, dass die früher gegebene Erklärung der Abweichung der durch Methylacetat bestimmten Affinitätsconstanten von den auf volumchemischem Wege gefundenen begründet ist; wie dort die Wirkung des Wassers sich im Verlaufe der Zersetzung der der Säuren hinzuaddirte, so findet hier eine gleichzeitige Lösungswirkung der Säure und des Wassers dem Calciumoxalat gegenüber statt. Eine Aufgabe weiterer Forschung wird es sein, die Antheile der Wirkung, welche

beiden Agentien zukommen, zu sondern und numerisch zu bestimmen, um die reinen Affinitätscoëfficienten kennen zu lernen.

Wenn ich schliesslich einen Rückblick auf die Resultate der vorliegenden Arbeit werfe, so muss ich zunächst hervorheben, dass der untersuchte Vorgang sich vollständig durch die Guldberg-Waage'sche Theorie darstellen lässt. Da die Säuren während des ganzen Verlaufs der Reaction in freiem Zustande bleiben, so sind Complicationen durch die Bildung saurer Salze u. dergl., von denen keine der bisher benutzten Methoden frei war, ausgeschlossen; die eine, durch die frei werdende Essigsäure bedingte Complication liess sich in die Rechnung aufnehmen und also eliminiren. Die schon früher nach einer Reihe verschiedenartiger Methoden übereinstimmend gefundenen specifischen Affinitätsconstanten der Säuren erwiesen sich von Neuem als bestimmend für die Wirkungen derselben; es ist dies um so bemerkenswerther, als im vorliegenden Falle die Wirkung nicht, wie bisher, in einer Salzbildung, in einer Aeusserung der Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen besteht. Der Charakter der Affinitätszahlen als die Affinitätswirkungen in weitestem Umfange bedingender Naturconstanten[1]) wird dadurch in helles Licht gestellt, und die Bestimmung derselben erlangt für die Verwandtschaftslehre eine Bedeutung, welche der der Atomgewichte für die Stöchiometrie an die Seite zu stellen ist. Vor hundert Jahren kämpfte Jeremias Benjamin Richter einen langen und erfolglosen Kampf für sein Gesetz der specifischen Neutralitätszahlen der Säuren und Basen, während Dalton's geniale und anschauliche Conception im Fluge die Köpfe eroberte. Wie lange wird die Affinitätslehre noch auf ihren Dalton zu warten haben?

Riga, November 1883.

---

[1]) Ich erlaube mir hier die Ueberzeugung auszusprechen, dass die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren gleichfalls ganz und gar durch die Affinitätsgrössen derselben bedingt wird; eine Prüfung dieser Vermuthung kann ich zur Zeit nicht ausführen.

Bemerkungen zu der Arbeit von F. Salomon, betitelt: „Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren“[1];

von

F. Musculus.

Salomon bemüht sich in dieser Mittheilung, meine vor 20 Jahren aufgestellte Spaltungstheorie bezüglich des Amylums zu bekämpfen, ohne irgend etwas thatsächlich Neues gegen dieselbe vorbringen zu können. Vor Allem muss ich hier bemerken, dass Salomon die Literatur über die Stärke nur sehr oberflächlich kennt. Ich hätte von einer Erwiederung abgesehen, wenn er nicht im Verlauf seiner Arbeit mehrfach junge Chemiker zum weiteren Ausbau seiner Ideen aufgefordert hätte. Diese möchte ich, falls sie seiner Anregung folgen wollten, auf zahlreiche Irrthümer in der erwähnten Abhandlung aufmerksam machen, wodurch ihnen mindestens Zeitverlust erspart würde.

Lösliche Stärke.

Salomon erwähnt in seinem Aufsatz nur die krystallisirte lösliche Stärke; er scheint demnach die amorphe Modification derselben nicht zu kennen.

Im Jahre 1870 habe ich zuerst Stärke in krystallisirtem Zustande dargestellt[2]; W. Nägeli hat dann vier Jahre später Amylum in feinen Nadeln erhalten, welches er mit dem Namen Amylodextrin belegte.[3])

Eine Lösung von krystallisirter löslicher Stärke wird durch Eintrocknen oder Gefrierenlassen in kaltem Wasser fast völlig unlöslich, beim Erwärmen auf 60° löst sie sich dagegen. Mit Jod färbt sich eine verdünnte Lösung rein roth, eine concentrirte rein blau. Enthält die krystallisirte

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 84.

[2]) Musculus, Compt. rend. 65, 857. Sur une dextrine insoluble.

[3]) W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, 1874.

lösliche Stärke auch nur geringe Mengen der amorphen Modification, so färbt sich eine verdünnte Lösung derselben violett bis blau.

Durch eine thierische Membran diffundirt die krystallisirte lösliche Stärke, wenn auch sehr schwierig.

Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen in geringem Grade.

Salomon giebt an, lösliche Stärke reducire nicht. Zu dieser irrthümlichen Anschauung ist er deswegen gekommen, weil er eine zu verdünnte Stärkelösung auf ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung prüfte.

Nach meinen Versuchen besitzt die krystallisirte lösliche Stärke ein Reductionsvermögen von 6 (d. h. 100 Thle. kryst. lösl. Stärke reduciren so viel wie 6 Thle. Traubenzucker) und stimmt diese Zahl ganz genau mit der, welche W. Nägeli angegeben hat.

Die amorphe lösliche Stärke habe ich im Jahre 1874 dargestellt[1]) und eingehender in der botanischen Zeitschrift fünf Jahre später beschrieben.[2])

Diese Modification ist in kaltem Wasser löslich. Nach dem Eintrocknen wird sie unlöslich, selbst in kochendem Wasser. Eine Lösung von amorpher löslicher Stärke färbt sich ganz unabhängig von der Concentration mit Jod stets intensiv blau.

In trocknem Zustande färbt sie sich auf Zusatz von Jod auch blau, giebt aber unter gewissen Bedingungen, die man beliebig leicht hervorrufen kann, mit Jod eine gelbe Färbung.

Die amorphe lösliche Stärke diffundirt nicht durch eine thierische Membran und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Das verschiedene Verhalten der amorphen löslichen Stärke gegen Wasser und Jod bewog mehrere Chemiker zu der Annahme, dass im Stärkekorn verschiedene Substanzen vorhanden seien.

So glaubte z. B. Nägeli, dass das Stärkekorn aus Granulose (eigentliche Stärke) und aus Cellulose bestehe. Da

---

[1]) Musculus, Sur l'amidon soluble. Bull. Soc. chim. 22, 26 (1874).

[2]) Musculus, Ueber die Modificationen, welche die Stärke in physikalischer Hinsicht erleidet. Botan. Zeitg. No. 22, 1879.

es aber leicht gelingt, auf physikalischem Wege beide Substanzen in einander überzuführen, so ist die Anschauung von Nägeli nicht richtig.

Dextrine.

Nach Salomon existirt nur ein Dextrin. Diejenigen Autoren, welche an mehrere Dextrine glauben, befinden sich in einem Irrthume:

1) Weil die verschiedenen Färbungen, welche Dextrin mit Jod liefert, nach ihm von einer Beimengung löslicher Stärke herrühren.

2) Weil die verschieden angegebenen Drehungs- und Reductionsvermögen durch anhaftenden Zucker (Maltose oder Dextrose) bedingt sind.

Die erste Angabe ist richtig. Dieselbe ist aber von mir und A. Meyer im Jahre 1880 zuerst angegeben worden.[1]) Wir haben bewiesen, dass die krystallisirte lösliche Stärke durch eine Beimengung von Dextrin ebenso das Vermögen bekommt, mit Jod sich roth zu färben, wie wenn sie mit Wasser verdünnt ist.

Das Erythrodextrin von Brücke besteht, wie wir gezeigt haben, aus Dextrin, welches mit Jod sich nicht färbt, und aus krystallisirter löslicher Stärke.

Diese Arbeit scheint Salomon ganz entgangen zu sein.

Nun muss ich bemerken, dass die Annahme von der Existenz mehrerer Dextrine nicht auf dem angeblich verschiedenen Verhalten gegen Jod basirt.

Bondonneau hat bereits im Jahre 1875 zwei Dextrine dargestellt, die sich mit Jod nicht färben, aber sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol und durch ihr Rotationsvermögen von einander unterscheiden.[2])

In einer gemeinschaftlichen Arbeit mit Gruber[3]) haben wir das Vorhandensein von drei, sich mit Jod nicht färben-

---

[1]) Musculus u. A. Meyer, Ueber Erythrodextrin, Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. 4, Heft 6, S. 451 (1881).

[2]) Bondonneau, De la saccharification des matières amylacees. Bull. Soc. chim. **23**, 2 (1875).

[3]) Musculus u. Gruber: Sur l'Amidon. Bull. Soc. chim. **30**, 4 (1878) u. Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. **2** (1879).

den, verschiedenen Dextrinen bewiesen, indem wir gefunden haben, dass diese drei Körper sich gegen Diastase verschieden verhalten, da das eine Dextrin (α) nach Einwirkung von Diastase eine bedeutende Menge gährungsfähigen Zucker liefert, während Dextrin β nur sehr geringe Mengen und Dextrin γ unter denselben Bedingungen keine Spur von Zucker giebt. Man kann Dextrin β als eine Mischung von Dextrin α und Dextrin γ betrachten, aber die Existenz von zwei verschiedenen, durch Jod sich nicht färbenden Dextrinen ist durch diesen Versuch ohne Zweifel festgestellt.

Es ist höchst auffallend, dass Salomon über diese Angabe stillschweigend hinweggeht, da doch aus einem Citat in seiner Arbeit hervorgeht, dass er unseren, hierauf bezüglichen Aufsatz gelesen hat.

Bereits im Jahre 1860 habe ich in meiner ersten Mittheilung über Stärke betont, dass es ein Dextrin giebt, welches durch Diastase nicht verändert wird, und habe gerade hierauf hin meine Spaltungstheorie aufgestellt. Payen hat dann behauptet, dass die von mir angegebene Widerstandsfähigkeit des Dextrins gegen Diastase dem gleichzeitigen Vorhandensein von gebildetem Zucker zuzuschreiben sei.

Dieser Einwand hat aber durch Gruber und mich seine Widerlegung gefunden, indem wir gezeigt haben, dass Dextrine, welche durch wiederholte Gährung von anhaftendem Zucker befreit waren, dennoch durch Diastase nicht angegriffen wurden.

Payen entfernte aus dem vermittelst Diastase verzuckerten Stärkekleister den gebildeten Zucker durch Gährung ohne vorher das diastatische Ferment in der Flüssigkeit durch Siedhitze zerstört zu haben. Es ist nun aber eine, in den Branntweinbrennereien längst bekannte Thatsache, dass es gelingt, durch gleichzeitige Einwirkung von Diastase und Hefe fast alles Amylum zur Vergährung zu bringen, während in einer mit Diastase verzuckerten Flüssigkeit nach der Vergährung sich Dextrin unverändert wiederfindet, wenn vor dem Hefezusatz das diastatische Ferment durch Aufkochen vernichtet worden ist. Dies erklärt, wie Payen zu seiner irrthümlichen Ansicht gekommen ist.

Im Jahre 1860 habe ich ferner bewiesen, dass verdünnte Schwefelsäure auch dann noch eine weitere Umwandlung der Stärke bewirkt, wenn bereits in der Wirkung der Diastase ein Stillstand eingetreten ist, dann aber geht die Verzuckerung viel langsamer als im Anfang, sei es, dass vorher Diastase oder überhaupt nur verdünnte Säure auf das Amylum eingewirkt hatten. Diese Angaben haben durch Salomon eine Bestätigung erfahren, da er in einer Tabelle graphisch darstellt, dass beim Beginn des Versuchs die Verzuckerung rasch, gegen das Ende dagegen immer langsamer vor sich geht. Hierin liegt wiederum ein Beweis, dass es verschiedene Dextrine giebt, da sie gegen Säure eine verschiedene Resistenz zeigen.

Die Schwierigkeit, Amylum vollständig in Zucker zu verwandeln, veranlasste mich vor 24 Jahren, die Verzuckerung im Kochsalzbade (108°) in Druckflaschen vorzunehmen, ein Verfahren, welches seitdem von den Chemikern allgemein angewendet wird.

Ausserdem haben wir mit Bondonneau angenommen, dass es verschiedene Dextrine giebt wegen ihres verschiedenen Verhaltens gegen Alkohol. Es ist bekannt, dass in der Technik bei der Traubenzuckerfabrikation die Saccharification so lange fortgeführt wird, bis die Mischung mit Alkohol keine Fällung mehr giebt, trotzdem dieselbe dann noch immer 12—15 % unvergährbares Dextrin enthält. Nun hat aber Bondonneau gezeigt, dass Alkohol in einer Mischung von 90 Thln. Traubenzucker und 10 Thln. Dextrin β einen Niederschlag erzeugt, woraus hervorgeht, dass das Dextrin, welches im künstlichen Traubenzucker enthalten ist, von Dextrin β verschieden sein muss.

Die Dextrine, welche wir dargestellt haben dadurch, dass wir Amylum mehr oder weniger weit verzuckerten, besassen ein verschiedenes Drehungsvermögen, wichen aber in ihrem Reductionsvermögen nicht von einander ab, und nahmen wir an, dass das Reductionsvermögen den Dextrinen als solchen zukäme.

Wollte man aber behaupten, die Reduction rühre von einer Beimengung von Zucker her, so müsste man auch

annehmen, die verschiedenen Dextrine seien durch eine gleich grosse Menge Zucker verunreinigt gewesen; da aber ihr Drehungsvermögen verschieden war, so müssen nothwendigerweise auch die Dextrine unter sich verschieden sein.

Ein fernerer Beweis für die Existenz verschiedener Dextrine liegt darin, dass sie verschieden rasch diffundiren, wie A. Meyer und ich gezeigt haben.[1])

Die Frage, ob die Dextrine alkalische Kupferlösung reduciren, ist verschieden beantwortet worden.

Ich selbst hatte früher die Ansicht, dass den Dextrinen als solchen kein Reductionsvermögen zukäme, und dass die beobachtete Reduction durch beigemischten Zucker verursacht sei. Da es mir aber später niemals trotz wiederholten Bemühungen gelungen ist, ein nicht reducirendes Dextrin zu erhalten, so habe ich meine Ansicht geändert. Bondonneau hat durch Kochen mit Kalilauge und Kupferchlorid und nachheriger Fällung mit Alkohol ein Dextrin bekommen, welches sofort nach der Darstellung Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht reducirte; sowie aber das Dextrin in Wasser gelöst war, reducirte es, anfangs schwach, dann aber bald stärker. Diese Thatsache spricht dafür, dass das Dextrin von Bondonneau sich veränderte und hierdurch die Fähigkeit erhielt, alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Lässt man Diastase sehr lange Zeit auf Stärkekleister einwirken, so erhält man Dextrine, die immer stärker reduciren, obgleich man durch Gährung keine Beimengung von Zucker nachweisen kann.

So habe ich beispielsweise ein Dextrin beschrieben, welches soviel reducirte, als enthalte es 50 pCt. Maltose, und dennoch mit Hefe keine Spur Kohlensäure oder Alkohol lieferte.

Schliesslich bemerke ich, dass man die krystallisirte lösliche Stärke, wie W. Nägeli gethan hat, auch als ein Dextrin ansehen kann. Diese Substanz reducirt auch alkalische Kupferlösung, und zwar, wie oben gesagt, stets in demselben

---

[1]) F. Musculus u. A. Meyer, Dextrin aus Traubenzucker. Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. 5, 4, 1. 2 (1881).

Maasse, mag man sie mit kaltem Wasser auch noch so oft auswaschen, wodurch es gelingen müsste, sie von ihrem Reductionsvermögen völlig zu befreien, wenn letzteres von beigemengtem Zucker herrührte.

Verzuckerung.

Nach Salomon bildet sich aus Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Maltose, da bis jetzt, wie er angiebt, noch Niemand auf diese Weise Maltose dargestellt hat. Hätte Salomon die einschlägige Literatur besser durchgesehen, so würde er gefunden haben, dass Dubrunfaut zuerst, dann O'Sullivan und schliesslich ich im Verein mit Gruber und v. Mering[1]) aus Stärke durch Kochen mit Schwefelsäure Maltose dargestellt haben.

Nur lassen sich auf diese Weise viel geringere Mengen von Maltose isoliren, als bei der Saccharification des Amylums mit Diastase, weil bei der Anwendung von Säure die gebildete Maltose sehr leicht in Traubenzucker übergeführt wird, während Diastase Maltose nur sehr schwer zu verändern im Stande ist. Ich will nun hier zeigen, auf welche Art Salomon nachgewiesen hat, dass Amylum beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Maltose bildet: Er kochte 100 Grm. trockne Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 4 Grm. Schwefelsäure sieben Stunden lang und prüfte die Flüssigkeit nach zwei, drei, vier etc. Stunden auf ihr Reductions- und Rotationsvermögen.

Hierbei ergab sich, dass die gefundenen Werthe mit der Voraussetzung, es habe sich hier nur Dextrin und Dextrose, aber keine Maltose gebildet, nicht stimmten, da die Rotation sich regelmässig höher erwies, als sie nach seiner Berechnung hätte sein müssen.

Diese Anomalie erklärt Salomon dadurch, dass Dextrin, nach seiner Erfahrung, in saurer Lösung ein stärkeres Drehungsvermögen als in neutraler besitze.

---

[1]) Musculus u. v. Mering, Ueber die Umwandlung der Stärke und Glycogen durch Diastase, Speichel, Pancreas und Leberferment. Zeitschr. f. physiolog. Chem. 1879.

Mit dieser seiner Erfahrung hat es aber eine höchst eigenthümliche Bewandtniss. Seite 120 giebt er an, dass er das Verhalten des Dextrins in saurer und neutraler Lösung geprüft habe und sagt dann wörtlich Folgendes:

„Ob die Erhöhung des spec. Drehungsvermögens durch den Einfluss der verdünnten Säure erzeugt ist, oder ob das Rotationsvermögen des Dextrins gleich nach der Auflösung schwächer ist und erst später steigt, habe ich nicht mehr entscheiden können."

Man sieht also hieraus klar, dass Salomon selbst nicht weiss, ob dem Dextrin unter diesen Bedingungen ein höheres Drehungsvermögen zukommt, und trotzdem wagt er es, dies als eine Thatsache hinzustellen einzig und allein, weil es gilt, gegen die Spaltungstheorie des Amylums vorzugehen. Das Drehungsvermögen der Dextrine ist, wie ich mich wiederholt, so auch in jüngster Zeit, überzeugt habe, sowohl in saurer als in neutraler Lösung ein gleich grosses.

Résumé.

Am Schluss seiner Arbeit sagt Salomon:

„Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht, wie Musculus seiner Zeit behauptet hat, als eine Spaltung des Moleküls in Zucker und Dextrin aufzufassen, sondern beruht, wie schon Payen feststellte, auf einer gradweisen Umwandlung.

Nach den im Laufe der Arbeit gesammelten Erfahrungen stellte sich der Process so dar, dass die Wirkung der Schwefelsäure zuerst darauf hinausgeht, das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6H_{10}O_5$ bestehende Stärkemolekul zunächst in die einfacher zusammengesetzte lösliche Stärke und dann in das noch einfachere Dextrin überzuführen."

Zu Diesem bemerke ich kurz Folgendes:

Payen hat der Stärke die Formel $C_6H_{10}O_5$ zugeschrieben und betrachtete die lösliche Stärke als erstes Isomeres, das Dextrin als ein zweites Isomeres und den Zucker, $C_6H_{12}O_6$, als ein Hydratationsprodukt des Dextrins. Später hat Bondonneau, als er zwei verschiedene Dextrine bei

der Verzuckerung des Amylums nachgewiesen, drei auf einander folgende isomere Umwandlungen des Amylums annehmen müssen, um mit der Payen'schen Theorie im Einklang bleiben zu können. Diese Theorie, obgleich sie wegen der vielen Isomerieen gezwungen erscheint, ist an und für sich verständlich; absolut unverständlich ist es aber, wie aus einem Körper, der aus mehreren Molekülen Dextrin zusammengesetzt ist, n$(C_6H_{10}O_5)$, ein Molekül Dextrin, $(C_6H_{10}O_5)$, entstehen kann, ohne dass eine Spaltung auftritt. Aufklärung über diesen dunklen Punkt Seitens Herrn Salomon wäre sehr erwünscht.

Strassburg, November 1883.

Die Ptomaïne; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen;

von

J. Guareschi und **A. Mosso.**

(Fortsetzung von Bd. 27, S. 432 dies. Journ.)

V. Untersuchung des Einflusses des salzsauren Ptomaïns auf Nerven und Muskeln mittelst der graphischen Methode.

Die Versuche, welche die Verf. über diesen Gegenstand an Fröschen nach Zerstörung des Rückenmarks angestellt haben, und bezüglich deren Einzelnheiten auf das Original verwiesen werden muss, ergaben sämmtlich als Resultat, dass „der m. gastrocnemius eines mit salzsaurem Ptomaïn vergifteten Frosches sich nicht mehr regelmässig contrahirt, wenn man den n. ischiadicus schwach reizt. Die Höhe der Contractionen nimmt nicht in gerader Linie ab wie bei dem normalen Muskel; bei gleichbleibender Reizung erhält man bald hohe, bald niedrige, bald gar keine Contractionen. Die Erregbarkeit schwindet sehr rasch. Die durch gleiche

Reizungen hervorgebrachten Reflexbewegungen werden bei der Wiederholung schwächer und schwächer. Es scheint, dass eine gewisse Zeit für die Ansammlung neuer Energie in den nervösen Centren unumgänglich nöthig ist — damit sie, unter dem Eindrucke derselben Reizung, eine neue Contraction hervorrufen können."

Physiologische Untersuchungen.

VI. Untersuchung des Mechanismus der Wirkung des Curare, der Ptomaïne und derjenigen Gifte, welche auf das Nervensystem einwirken.

Zu dieser Untersuchung wurden die Verf. durch die oben mitgetheilten Resultate angeregt. Für gewöhnlich pflegt man ein Gift dann als Analogon des Curare zu betrachten, wenn es die Erregbarkeit eines motorischen Nerven so stark herabsetzt, dass jede Reizung ohne Wirkung bleibt. Dieser Vergleich ist aber unstatthaft, weil die angeführte Wirkung keineswegs eine für das Curare charakteristische ist, denn: 1) wenn ein Nerv aus irgend einem Grunde abzusterben beginnt, so sterben die motorischen Fasern zuerst; 2) die directe Erregbarkeit des Muskels erlischt stets zuletzt; 3) das Umgekehrte kommt nicht vor, d. h. man kennt kein Gift, welches zunächst den Muskel tödtete und die Functionen seines Nerven fortbestehen liesse." Indem die Verf. die Veränderung der Erregbarkeit des Ischiadicus vom Frosche mittelst der graphischen Methode während des Absterbens untersuchten, konnten sie vier Perioden unterscheiden: 1) die natürliche Erregbarkeit besteht noch fort; während dieser ersten Periode ist es immer leicht, durch mässige Reizung eine Reihe regelmässiger Contractionen zu erhalten, und nur bei sehr schwachen Reizen erhält man bald hohe, bald niedrige Zuckungen, bald gar keine. 2) Sobald aber aus irgend welchem Grunde die Erregbarkeit des Nerven abnimmt, verschwindet die Regelmässigkeit der Zuckungen; letztere erscheint erst wieder bei stärkeren Reizen. Diese zweite Periode ist sehr ausgeprägt während des natürlichen Todes des Nerven und ebenso unter der Wirkung des Curare, des

und ungefähr alle Secunden auf einander folgende starke Oeffnungsschläge, wohl aber auf schwächere, häufigere Schläge, wie z. B. diejenigen eines du Bois-Reymond'schen Schlittenapparates. 4) Auf diese Periode folgt die letzte, diejenige des Todes des Nerven, welcher jede Erregbarkeit verliert, während der Muskel selbst sich bei directer Reizung noch contrahirt. An der Reihenfolge dieser Erscheinungen, welche das natürliche Absterben des n. ischiadicus vom Frosche begleiten, können Gifte nichts ändern; diese können die einzelnen Perioden nur schneller oder langsamer erscheinen lassen und das Absterben beschleunigen. Ihre Wirkung ist demnach durchaus keine specifische. Das Ptomaïn gehört zu diesen Giften, und ähnelt also insofern dem Curare; aber dieses selbst vermag nur das natürliche Absterben des Nerven zu reproduciren.

VII. Die Wirkung des Curare reproducirt das natürliche Absterben selbst in dem Punkte, den man als für sie am meisten charakteristisch betrachtet, das Unversehrtlassen der sensiblen Nerven.

Wenn man einem Kaninchen die Aorta abdominalis mit dem Finger zudrückt, so tritt als erste Folge davon der Verlust der willkürlichen Beweglichkeit der hinteren Extremitäten ein, welche aber nach Aufhören der Compression bald wieder erscheint. Man kann sich nun leicht überzeugen, dass die paralytisch und unbeweglich gewordenen Hinterbeine des Kaninchens noch empfindlich sind, denn wenn man dieselben reizt, so treten Reflexbewegungen im Vorderkörper, oft von Schmerzensschreien begleitet, auf. Die sensiblen Fasern sterben also infolge der mangelnden Blutzufuhr weniger rasch ab, als die motorischen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man bei einem Frosch den n. ischiadicus freilegt und mittelst einer Klemmpincette leicht comprimirt; nach kurzer Zeit ist das betreffende Bein gelähmt, während die Empfindlichkeit desselben, nach Wegnahme der Pincette, nicht gelitten hat, wie man leicht durch Reizung des gelähmten Beines mit verdünnter Essigsäure nachweisen kann. In diesen Fällen natürlichen Absterbens der Nerven treten also dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Vergiftung mit Curare und anderen Nervengiften; stets schwindet zunächst die Erregbarkeit der motorischen, dann erst die der sensiblen Fa-

sern, und die Unterschiede, welche man beobachtet, sind nur quantitativer, nicht qualitativer Art.

Chemische Untersuchungen.

VIII. Frische Gehirnsubstanz.

30 Kilo frische Gehirnsubstanz werden nach der Methode von Stas-Otto verarbeitet (s. o. gefaulte Hirnmasse); gefunden wurde etwas Ammoniak, Trimethylamin und Ptomaïne. Da die Gehirne im Winter und schon 24 Stunden nach dem Tode verarbeitet wurden, so können die genannten Substanzen nicht wohl Fäulnissprodukte sein; weiter unten beschriebene Versuche deuten vielmehr darauf hin, dass sie, wenigstens theilweise, erst während der Bearbeitung gebildet worden sind.

IX. Frisches Ochsenfleisch.

10 Minut. nach dem Tode eines Kalbes wurden 50 Kilo seines Fleisches zerkleinert und unmittelbar darauf mit verdünnter Schwefelsäure (6 Ko. Fleisch, 6 Ko. Wasser und 500 Grm. 20proc. Schwefelsäure [H_2SO_4 à $^1/_5$ de concentration]) einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt, colirt, der Rückstand nochmals mit Wasser erhitzt, ausgepresst und sorgfältig ausgewaschen; das vom Fett befreite Filtrat wurde zum Syrup verdampft. Dieser wurde zweimal mit je 3 Vol. 97proc. Alkohol ausgezogen und ausgewaschen, die alkoholischen Flüssigkeiten theils abdestillirt (wobei flüchtige Produkte in Salzsäure aufgefangen wurden), theils auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde mit Aether erschöpft, welcher sodann beim Verdampfen einen Rückstand A hinterliess. Die saure Flüssigkeit wurde hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und acht Mal mit Aether ausgeschüttelt; dieser Aether hinterliess einen gelblichen Rückstand B. Endlich wurde die Flüssigkeit mit Benzin extrahirt, welches fast farblos blieb und einen unbedeutenden Rückstand C gab.

Rückstand A. Dieser war sehr reichlich, rothbraun, sauer; er wurde mit viel angesäuertem Wasser behandelt, vom Fett abfiltrirt, eingedampft; dieser Rückstand wurde wiederum mit viel angesäuertem Wasser aufgenommen, und mit Aether erschöpft, welcher sodann beim Verdampfen einen Syrup hinterliess, aus welchem sich nach einigen Stunden Bernsteinsäure in Krystallen ausschied. Ausserdem enthielt derselbe Milchsäure und kleine Mengen von Alkaloïden.

Rückstand B. Derselbe stellte eine gelbliche, alkalische, unangenehm riechende Flüssigkeit dar, aus welcher sich nach kurzer Zeit einige mikroskopische Kryställchen absetzten. Seine mit Salzsäure neutralisirte Lösung gab folgende Reactionen:

1) mit Goldchlorid: gelber, aus sehr kleinen Krystallen bestehender Niederschlag;
2) mit Platinchlorid: Niederschlag nach einigen Augenblicken;
3) mit Jodkalium: kermesrother Niederschlag;
4) mit Jodjodwasserstoff: kermesrother Niederschlag;
5) mit Phosphormolybdänsäure: reichlicher gelber Niederschlag;
6) mit Phosphorwolframsäure: keine Veränderung;
7) mit Meyer's Reagens: reichlicher graulicher Niederschlag;
8) mit Tannin: reichlicher graulicher Niederschlag;
9) mit Pikrinsäure: gelber Niederschlag;
10) mit Marmé's Reagens: im Ueberschuss des Reagens löslicher Niederschlag;
11) mit Quecksilberchlorid: reichlicher weisser Niederschlag;
12) mit doppeltchromsaurem Kali: nichts;
13) mit übermangansaurem Kali in Schwefelsäure: violette Färbung;
14) Ferridcyankalium und Eisenchlorid: Niederschlag von von Berlinerblau.

Ein Theil dieses Rückstandes wurde zu physiologischen Versuchen verwandt; der Rest wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether oder Benzin ausgeschüttelt, welche beim Verdampfen Rückstände von coniinartigem Geruche und den oben angegebenen Reactionen hinterliessen. Eine Analyse konnte der allzu geringen Menge wegen nicht gemacht werden.

Rückstand C gab an Aether und Benzin nur Spuren von Alkaloïden ab.

Im Harn der mit Ptomaïnen vergifteten Meerschweinchen konnten manchmal Alkaloïde nachgewiesen werden, manchmal aber auch nicht, so dass ein bündiger Schluss in dieser Hinsicht nicht gezogen werden kann.

Bei der befolgten Methode von Dragendorff konnte indessen die Schwefelsäure derart auf die Eiweisskörper eingewirkt haben, dass Ptomaïne aus denselben entstanden waren; die Verff. wiederholten deshalb den beschriebenen Versuch, wandten aber auf 6 Ko. Fleisch und 5—6 Lit. Wasser

40 Grm. Weinsäure anstatt der Schwefelsäure an. Die Digestion wurde bei 50°—60° im Wasserbade vorgenommen, das Filtrat eingedampft, mit 96proc. Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdampft und der Rückstand mehrmals mit Aether extrahirt, welcher dann den sauren Extract A lieferte. Hierauf wurde er alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgezogen, der dann den alkalischen Rückstand B hinterliess. A war viel weniger bedeutend als bei Befolgung der Methode Dragendorff, rothbraun; Bernsteinsäure konnte nicht mit Sicherheit darin gefunden werden. B war rothbraun, alkalisch, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder mit Aether behandelt, welcher einen unbedeutenden strohgelben Rückstand hinterlässt. Mit HCl und Platinchlorid giebt er einen Niederschlag, welcher dem aus gefaultem Fibrin erhaltenen sehr ähnlich ist, und giebt auch sonst die Reactionen der Alkaloïde. Aus 50 Ko. Fleisch wurden etwa 0,03 Grm. krystallisirtes, im Vacuum getrocknetes Chlorhydrat erhalten.

Die Resultate sind also sehr verschieden, je nachdem man Schwefelsänre oder Weinsäure bei der Digestion verwendet. Um ganz sicher zu gehen, theilten die Verf. 10 Ko. möglichst frisches Fleisch nach dem Zerkleinern in 2 Theile und behandelten den einen mit Schwefelsäure, den anderen mit Weinsäure; aus ersterem erhielten sie einen gelblichen, nach Pyridin riechenden Rückstand, der mit Platinchlorid den beschriebenen Niederschlag gab; aus letzterem dagegen nur eine Spur eines geruchlosen, rosafarbenen Rückstandes, welcher zwar auch die Reaction der Alkaloïde, aber keinen oder doch nur einen sehr geringen Niederschlag mit Platinchlorid gab. Demnach stammen die beiden Produkte, welche man nach der Methode Dragendorff erhielt, wenigstens zum Theil von der Wirkung der Schwefelsäure auf die Eiweisskörper.

X. Extraction der Ptomaïne ohne Säurezusatz.

Da bei der beschriebenen Behandlung des Fleisches mit verdünnten Säuren sehr grosse Mengen Aetherextract erhalten werden, haben die Verff. die Versuche ohne Zusatz von Säuren wiederholt, um so mehr, als das Fleisch selbst bereits sauer reagirt.

30 Ko. sehr frisches Fleisch wurden mit 1—1,5 Vol. Wasser etwa 2 Stdn. lang bei 50°—60° digerirt, die saure Lösung nebst Waschwässern bis zur Hälfte im Wasserbade eingedampft, filtrirt, und weiter eingedampft; der wenig be-

trächtliche Rückstand mit ca. 4 Vol. 95 proc. Alkohol durchgeschüttelt und das Unlösliche damit ausgewaschen. Die röthliche alkoholische Lösung hinterliess auf dem Wasserbade einen braunen Rückstand, der in Wasser gelöst, filtrirt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt wurde; aus diesem Aether wurde beim Verdampfen der saure Rückstand A gewonnen. Die wässrige Flüssigkeit wurde hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder mit Aether erschöpft; dieser hinterliess dann den Rückstand B.

A. Die eingedampfte und erkaltete ätherische Lösung setzte in Alkohol lösliches Methylhydantoïn ab (s. u.); die Mutterlauge von demselben hinterliess beim Verdampfen einen geringen röthlichen, wässrigen, stark sauren, nicht syrupösen Rückstand (Essigsäure).

B. Diese Aetherlösung hinterliess einen weissen krystallinischen Rückstand, der durch mehrmaliges Behandeln mit Aether vollkommen weiss erhalten wird. Die Mutterlaugen lieferten einen sehr schwach sauren gelblichen Rückstand, der durch Goldchlorid, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, Jodkalium, Meyer's Reagens, Pikrinsäure, Gerbsäure etc. gefällt wurde, nicht aber durch Platinchlorid, selbst in concentrirter Lösung. Im Gegensatz hierzu gab die krystallisirte Substanz keine einzige Alkaloïdreaction.

Die krystallisirte Substanz löst sich leicht in Wasser (4,5—5 Thle. bei 16°) und Alkohol, wenig in kaltem Aether; die wässrige Lösung ist schwach sauer, giebt beim allmähligen Verdunsten grosse Krystalle. Schmelzp. 159°—160,5° (corr.), erstarrt krystallinisch; bei 250° wird sie kaum gelblich und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, schmilzt wieder bei 158°—159°. Stärker im Proberöhrchen erhitzt giebt sie fast neutrale Dämpfe, ein krystallinisches Sublimat und hinterlässt keinen Rückstand. Mit KOH geschmolzen giebt sie viel Ammoniak; die wässrige Lösung wird weder durch Silbernitrat (selbst ammoniakalisches), noch durch Eisenchlorid, Chlorbarium, Chlorcalcium, Kupfervitriol, neutrales oder basisches Bleiacetat gefällt. Sie reducirt Mercuronitrat in der Kälte; mit gelbem Quecksilberoxyd behandelt nimmt sie alkalische Reaction an, und das Filtrat scheidet beim Kochen metallisches Quecksilber ab. Die Analyse ergab: 42,73 und 42,96 % C; 5,51 % H; 24,10 und 24,66 % N, führt also zu der Formel: $C_4H_6N_2O_2$, welche dem Methylhydantoïn zukommt. Dass die Substanz mit diesem identisch ist, geht auch aus ihrem Verhalten gegen Silberoxyd hervor, mit welchem sie eine in perlmutterglänzenden, lanzettförmigen Blättchen krystallisirende Verbindung giebt (gef. Ag: 48,89 %, ber. 48,87 %). Erhalten wurden 14 Grm. Methylhydantoïn.

Ein Vergleich mit nach Huppert dargestelltem synthetischem Methylhydantoïn ergab völlige Identität.

Die Verff. haben die Umstände noch nicht feststellen können, unter denen sich das Methylhydantoïn in grösserer oder geringerer Menge im Fleische findet; aus einer zweiten Portion von 20 Ko. Fleisch erhielten sie nur Spuren, ebenso aus käuflichem Liebig'schen Fleischextract. Prof. Albertoni fand dasselbe auch im Hundefleisch; es steht offenbar in Beziehung zum Kreatin, aus welchem man es bekanntlich durch Kochen mit Barytwasser erhalten kann, nicht aber, wie die Verff. sich überzeugt haben, durch Behandlung mit Essigsäure und Milchsäure. Es scheint demnach, dass in Abwesenheit fremder Säuren die frischen sauren thierischen Massen keine oder nur sehr geringe Mengen Alkaloïde geben, dass diese vielmehr erst aus einer Zersetzung der Eiweisskörper hervorgehen, welche letztere namentlich beim Eindampfen grosser Flüssigkeitsmengen auf dem Wasserbade erleiden.

XI. Neue vergleichende Versuche mit den Methoden von Dragendorff und Stas-Otto.

Obgleich aus den vorstehenden Versuchen die Unbrauchbarkeit der Dragendorff'schen Methode klar hervorgeht, haben die Verff. doch noch einige vergleichende Untersuchungen angestellt, bei denen sie nur kleine Quantitäten thierischer Massen, wie sie bei gerichtlichen Untersuchungen angewandt werden (1 Ko.), in Arbeit genommen und mit genau der von Dragendorff vorgeschriebenen Menge Schwefelsäure, oder Weinsäure nach Stas-Otto behandelt haben.

Methode Dragendorff. Die Verf. haben den von Dragendorff in seinem Handbuche der Toxicologie, S. 280, vorgeschriebenen Weg eingehalten, und sich nur, anstatt der daselbst angegebenen zahlreichen Lösungsmittel, ausschliesslich des Aethers bedient. Bei den früheren Versuchen hatten die Verff. nur die Hälfte der von Dragendorff vorgeschriebenen Schwefelsäuremenge zugesetzt und einen rothbraunen Alkoholauszug erhalten; bei den jetzigen Versuchen war derselbe fast schwarz. Nach Zusatz von Ammoniak zog Aether ein hellgelbes, in Wasser lösliches Oel von ähnlichem Geruche wie das Ptomaïn aus gefaultem Fibrin in verhältnissmässig beträchtlicher Menge aus, welches stark alkalisch reagirte. Mit Salzsäure neutralisirt zeigt es alle Reactionen der Alkaloïde:

1) mit Platinchlorid: gelbrother, in Wasser, Alkohol, Aether unlöslicher Niederschlag, vom Aussehen des Chloroplatinates aus gefaultem Fibrin;

3) mit Phosphormolybdänsäure: mächtiger gelber Niederschlag, in Ammoniak schnell mit blauer Farbe löslich;
4) mit Phosphorwolframsäure: weisser Niederschlag;
5) mit Meyer's Reagens: mächtiger weissl. Niederschlag;
6) mit Pikrinsäure: sofort gelber Niederschlag;
7) mit Jodjodkalium: mächtiger kermesrother Niederschlag;
8) mit Tannin: weisslicher Niederschlag;
9) mit Quecksilberchlorid: weisser, amorph. Niederschlag;
10) mit Marmé's Reagens: mächtiger Niederschlag;
11) mit Ferridcyankalium: kein Niederschlag, Trübung, giebt mit Eisenchlorid Berlinerblau.

Für eine genaue Untersuchung ist die Menge des erhaltenen Produktes zu gering; immerhin ist es augenfällig, dass die Ausbeute an basischer Substanz durch die angewandte Menge Schwefelsäure vergrössert wurde.

Methode Stas-Otto. 1 Ko. Fleisch wurde nach dem Verfahren, wie es auf S. 275 des citirten Werkes von Dragendorff beschrieben ist, behandelt, nur wurde der alkoholische Extract statt im Vacuum auf dem Wasserbade eingedampft. Das saure, mit $NaHCO_3$ alkalisch gemachte Liquidum wurde sofort mit Aether extrahirt, der beim Verdampfen dann einen schwachen gelblichen Rückstand von durchaus nicht unangenehmem Geruch und schwach alkalischer Reaction hinterliess, welcher sich selbst nach der Neutralisation mit Salzsäure nur wenig in Wasser löste. Das fahlgelbe Filtrat gab keine Niederschläge mit den unter 1, 2, 8, 9 und 10 genannten Reagentien (s. o.), dagegen eine leichte Trübung mit 3, 4, 5, 6 und 7, und mit 11 einen Niederschlag von Berlinerblau.

Dieser Versuch beweist ebenfalls, dass Dragendorff's Methode zu vermeiden ist, und dass die Methode von Stas-Otto den Vorzug verdient, besonders wenn man 1) nicht mehr Säure zusetzt, als gerade zum Ansäuern erforderlich ist, und 2) nicht zu stark erhitzt, oder, besser noch, im Vacuum eindampft. Auf diese Weise erhält man aus frischen Massen fast gar kein Ptomaïn. In einer folgenden Abhandlung werden die Verff. die verschiedenen, bisher vorgeschlagenen Abänderungen der Methode von Stas-Otto besprechen und angeben, welche Methode sie selbst sowohl für frische als auch für gefaulte Massen als die beste befunden haben.

(Schluss des ersten Theils.)

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1883.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **27** und **28**.

Sachregister.

Autorenregister.

Berichtigungen

Bd. 28.

Seite 225, Zeile 2 v. u. lies Probe statt Prole;
„ 228, „ 8 v. o. lies verzweigender;
„ 229, „ 9 v. o. lies Einleiten statt Einheiten;
„ 240, „ 10 v. o. lies 9,64 statt 9,69;
„ 248, „ 1 v. u. lies warmem statt warmen;
„ 299, „ 10 v. u. lies Diphenylenoxyd statt Diphenyloxyd.

